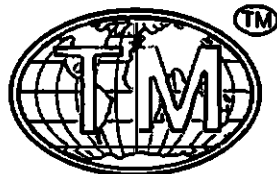


ORIGINAL
Folios = 171.



TM TAMAYO & ASOCIADOS
INTERNATIONAL PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Trademark	Marcas
Patent	Patentes
Health Permit	Registros Sanitarios
Software	Soporte Lógico
Commercial Name	Nombres Comerciales
Design	Diseños

Señores

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA/
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
E. S. D.

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 05108140 00000002 Folios: 171

Fecha (AMB): 2005-12-06 13:40:46

Tramite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 329 COMPLETOS

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

REF: EXPEDIENTE: 05-108140

**PATENTE DE INVENCION PCT: "DERIVADOS DE
DIHIDROBENZOFURANO Y DIHIDROBENZOPIRANO..."**

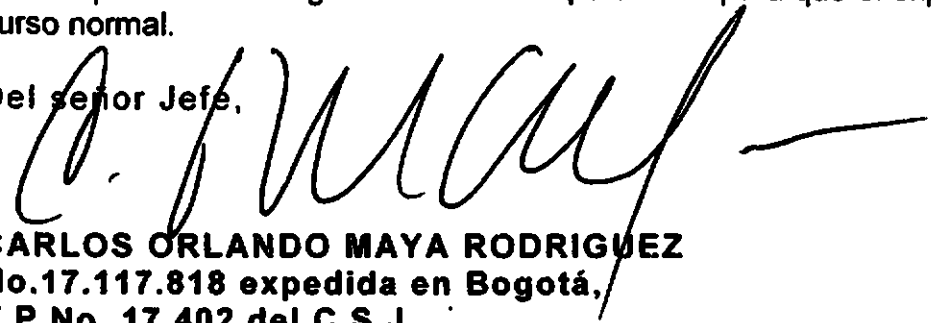
Estimados señores:

Damos alcance a la solicitud de patente PCT Fase nacional, presentada ante su Despacho y radicada el día 24 de octubre del año en curso según expediente citado en la referencia, con el fin de presentar copias de los siguientes documentos expedidos según el Tratado en Materia de Cooperación de Patentes:

1. Copia del formulario de notificación sobre la presentación o transmisión del documento de prioridad, con su traducción al español, Formulario PCT/IB/304.
2. Copia del Formulario de informe de búsqueda internacional, con su traducción al español, formulario PCT/ISA/210 y 237.
3. Copia de la publicación internacional No. WO 2004/098283 A2 de la patente PCT/US2004/012886, con su respectiva traducción al español.

En con secuencia, ruego a usted tener en cuenta los anteriores documentos y una vez finiquitado esta diligencia ordenar lo pertinente para que el expediente siga su curso normal.

Del señor Jefe,


CARLOS ORLANDO MAYA RODRIGUEZ
No.17.117.818 expedida en Bogotá,
T.P No. 17.402 del C.S.J.

Carrera 13 A No. 28-38 Mz 2 Bufette 245 Parque Central Bavaria
TEL (57 1) 341 9841 - FAX (57 1) 336 8592 - Cel. (315) 317 1181
E-mails: tmcarios@etb.net.co , trademarks1@hotmail.com
www.tmtamayo.com / Bogotá D.C., COLOMBIA, S.A.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT/US2004/012886

FILE 119

PCT

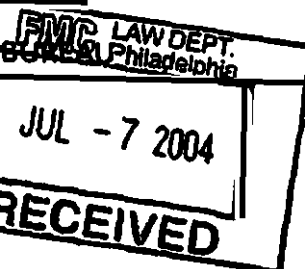
NOTIFICATION CONCERNING SUBMISSION OR TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

SHEEHAN, John, N
FMC Corporation
1735 Market Street
Philadelphia, PA 19103
United States of America



Date of mailing (day/month/year) 22 June 2004 (22.06.2004)	
Applicant's or agent's file reference 60313-PCT1	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/US2004/012886	International filing date (day/month/year) 27 April 2004 (27.04.2004)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 30 April 2003 (30.04.2003)
Applicant EMC CORPORATION et al	

- By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- (If applicable) The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- (If applicable) An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Priority date	Priority application No.	Country or regional Office or PCT receiving Office	Date of receipt of priority document
30 April 2003 (30.04.2003)	60/466,674	US	11 June 2004 (11.06.2004)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Nadine GANDY (Fax 338-87-20)
Facsimile No. (41-22) 338 71 40	Telephone No. (41-22) 338 8679

PCT/US2004/012886

TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES

PCT. NOTIFICACIÓN SOBRE PRESENTACIÓN O REMISIÓN DE DOCUMENTOS
DE PRIORIDAD

(Instrucciones Administrativas del PCT, Artículo 411)

De la OFICINA INTERNACIONAL

Para: SHEEHAM, John M.

FMC Corporation

1735 Market Street

Philadelphia, PA 19103

Estados Unidos

NOTIFICACIÓN IMPORTANTE

Fecha de envío (día/mes/año): 22 de junio de 2004 (22-06-2004)

Referencia de archivo del Solicitante o Agente: 60313-PCT1

Solicitud Internacional No.: PCT/US2004/012886

Fecha de Presentación Internacional: 27 de abril de 2004 (27-04-2004)

Fecha de Publicación Internacional: Aún no publicada

Fecha de Prioridad: 30 de abril de 2003 (30-04-2003)

Solicitante: FMC Corporation et al

1. Por medio de este Formulario, que reemplaza a toda notificación emitida previamente referida a la presentación o remisión de documentos de prioridad, el solicitante por la

presente queda notificado de la fecha de recepción del documento de prioridad por la Oficina Internacional en relación con todas las solicitudes anteriores cuya prioridad se reivindica. A menos que se indique lo contrario con las letras "NR", en la columna de la derecha, o con un asterisco que aparece junto a la fecha de recepción, el documento de prioridad referido se presentó o remitió a la Oficina Internacional en cumplimiento de la Norma 17.1(a) o (b).

2. Si corresponde, las letras "NR" que aparecen en la columna de la derecha indican un documento de prioridad que, a la fecha de remisión de este formulario, no había sido recibido aún por la Oficina Internacional conforme a la Norma 17.1(a) o (b). Cuando, conforme a la Norma 17.1(a), el documento de prioridad deba ser presentado por el solicitante ante la Oficina receptora o la Oficina Internacional, pero el solicitante no presente el documento de prioridad dentro del plazo aplicable conforme a esa Norma, se llama la atención del solicitante hacia la Norma 17.1(c) que establece que ninguna Oficina designada podrá pasar por alto la reivindicación de prioridad referida antes de dar al solicitante la oportunidad, al entrar en la fase nacional, de presentar el documento de prioridad dentro de un plazo que sea razonable en las circunstancias.

3. Si corresponde, un asterisco(*) que aparece junto a la fecha de recepción, en la columna de la derecha, indica un documento de prioridad presentado o remitido a la Oficina Internacional pero no en cumplimiento de la Norma 17.1(a) o (b) (el documento de prioridad fue recibido con posterioridad al plazo establecido en la Norma 17.1(a) o el pedido de preparar y remitir el documento de prioridad se presentó ante la Oficina receptora con posterioridad al plazo aplicable conforme a la Norma 17.1(b)). Aún cuando el documento de prioridad no se presentó en cumplimiento con la Norma 17.1(a) o (b), la Oficina Internacional remitirá una copia del documento a las Oficinas designadas, para su consideración. En caso de que esa copia no sea aceptada por la Oficina designada como documento de prioridad, la Norma 17.1(c) establece que ninguna Oficina designada podrá pasar por alto la reivindicación de prioridad referida antes de dar al Solicitante la oportunidad, al entrar en la fase nacional, de presentar el documento de prioridad dentro de un plazo que sea razonable en las circunstancias.

Fecha de la solicitud: 30 de abril de 2003 (30-04-2003)

Solicitud de Prioridad N°: 60/466.674

País u Oficina Regional u Oficina receptora de PCT: Estados Unidos

Fecha de recepción del documento de prioridad: 11 de junio de
2004 (11-06-2004)

La Oficina Internacional de la WIPO, 34, chemin des
Colombettes, 1211 Ginebra 20, Suiza. Fax: (41-22) 338.71.40

Funcionario autorizado: Nadine GANDY (Fax 338-8720)

Teléfono N° (41-22) 338-8679

Formulario PCT/IB/304 (enero de 2004)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference 60313-PCT1	FOR FURTHER ACTION see Form PCT/ISA/220 as well as, where applicable, item 5 below.	
International application No. PCT/US04/12886	Latest national filing date (day/month/year) 27 April 2004 (27.04.2004)	(Earliest) Priority Date (day/month/year) 30 April 2003 (30.04.2003)
Applicant FMC CORPORATION		

This international search report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This international search report consists of a total of 2 sheets.



It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1. Basis of the Report

- a. With regard to the language, the international search was carried out on the basis of the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.



The international search was carried out on the basis of a translation of the international application furnished to this Authority (Rule 23.1(b)).

- b. ☐ With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, see Box No. I.

2. ☒ Certain claims were found unsearchable (See Box No. II)3. ☐ Unity of invention is lacking (See Box No. III)

4. With regard to the title,



the text is approved as submitted by the applicant.



the text has been established by this Authority to read as follows:

5. With regard to the abstract,



the text is approved as submitted by the applicant.



the text has been established, according to Rule 38.2(b), by this Authority as it appears in Box No. IV. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority.

6. With regard to the drawings,

- a. the figure of the drawings to be published with the abstract is Figure No. _____



as suggested by the applicant.



as selected by this Authority, because the applicant failed to suggest a figure.



as selected by this Authority, because this figure better characterizes the invention.

- b. ☐ none of the figures is to be published with the abstract.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US04/12886

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(7) : C07D 307/80
US CL : 549/304,305,462

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
U.S. : 549/304,305,462

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
STN

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5,360,919 A (STANDEN) 01 November 1994 (01.11.1994), column 1 line 27 thru column 2 line 16.	3-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" documents defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent published on or after the international filing date

"L" documents which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified)

"O" documents referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" published prior to the international filing date but later than the

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 September 2004 (16.09.2004)

Date of mailing of the international search report

28 JAN 2005

Name and mailing address of the ISA/US

Mail Stop PCT, Attn: ISA/US
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450

Author: 663 017028

Amelia A. Owens

Telephone No. 571-272-0700

DEBORAH A. THOMAS
PARALEGAL SPECIALIST

676-7409 Dat

Facsimile No. (703) 305-8230

PATENT COOPERATION TREATY

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

PCT

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

(PCT Rule 43bis.1)

To:
JOHN M. SHEEHAN
FNC CORPORATION
1735 MARKET STREET
PHILADELPHIA, PA 19103

Date of mailing
(day/month/year) **28 JAN 2005**

Applicant's or agent's file reference

FOR FURTHER ACTION
See paragraph 2 below

60313-PCT1

International application No.

International filing date (day/month/year)

Priority date (day/month/year)

PCT/US04/12886

27 April 2004 (27.04.2004)

30 April 2003 (30.04.2003)

International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC

IPC(7): C07D 307/80 and US Cl.: 549/304,305,462

Applicant

FMC CORPORATION

1. This opinion contains indications relating to the following items:

- ☒ Box No. I Basis of the opinion
- ☐ Box No. II Priority
- ☒ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- ☐ Box No. IV Lack of unity of invention
- ☒ Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- ☐ Box No. VI Certain documents cited
- ☒ Box No. VII Certain defects in the international application
- ☐ Box No. VIII Certain observations on the international application

2. FURTHER ACTION

If a demand for international preliminary examination is made, this opinion will be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPEA") except that this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notified the International Bureau under Rule 66.1bis(b) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered.

If this opinion is, as provided above, considered to be a written opinion of the IPEA, the applicant is invited to submit to the IPEA a written reply together, where appropriate, with amendments, before the expiration of 3 months from the date of mailing of Form PCT/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later.

For further options, see Form PCT/ISA/220.

3. For further details, see notes to Form PCT/ISA/220.

Name and mailing address of the ISA/ US

Mail Stop PCT, Attn: ISA/US
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450

Facsimile No. (703) 305-3230

Authorized officer

Amelia A. Owens

Telephone No. 571-272-0700

DEBORAH A. THOMAS
PARALEGAL SPECIALIST

~~6750P-1500~~ *DAT*

Form PCT/ISA/237 (cover sheet) (January 2004)

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.

PCT/US04/12886

Box No. I Basis of this opinion

1. With regard to the language, this opinion has been established on the basis of the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.

☐ This opinion has been established on the basis of a translation from the original language into the following language _____, which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rules 12.3 and 23.1(b)).

2. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application and necessary to the claimed invention, this opinion has been established on the basis of:

a. type of material

☐ a sequence listing

☐ table(s) related to the sequence listing

b. format of material

☐ in written format

☐ in computer readable form

c. time of filing/furnishing

☐ contained in international application as filed.

☐ filed together with the international application in computer readable form.

☐ furnished subsequently to this Authority for the purposes of search.

3. ☐ In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing and/or table relating thereto has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that in the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.

4. Additional comments:

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.

PCT/US04/12886

Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability

1. The questions whether the claimed invention appears to be novel, to involve an inventive step (to be non-obvious), or to be industrially applicable have not been examined in respect of:

☐ the entire international application

☒ claims Nos. 1,2 and 7-10

because:

☐ the said international application, or the said claim Nos. _____ relate to the following subject matter which does not require an international preliminary examination (*specify*):

☒ the description, claims or drawings (*indicate particular elements below*) or said claims Nos. 1,2 and 7-10 are so unclear that no meaningful opinion could be formed (*specify*):

Claim 1 has a variableB(D)y which is attached to the polycyclic ring. However, all positions on the ring, R6/R7/R8/R9, are at the very least hydrogen. Thus, there is no place for the variable to attach.

☐ the claims, or said claims Nos. _____ are so inadequately supported by the description that no meaningful opinion could be formed.

☐ no international search report has been established for said claims Nos. _____

☐ the nucleotide and/or amino acid sequence listing does not comply with the standard provided for in Annex C of the Administrative Instructions in that:

the written form

☐ has not been furnished

☐ does not comply with the standard

the computer readable form

☐ has not been furnished

☐ does not comply with the standard

☐ the tables related to the nucleotide and/or amino acid sequence listing, if in computer readable form only, do not comply with the technical requirements provided for in Annex C-*bis* of the Administrative Instructions.

☐ See Supplemental Box for further details.

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.
PCT/US04/12886

Box No. V Reasoned statement under Rule 43 bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)

Claims 3-6 YES
Claims NONE NO

Inventive step (IS)

Claims 3-6 YES
Claims NONE NO

Industrial applicability (IA)

Claims 3-6 YES
Claims NONE NO

2. Citations and explanations:

Claims 3-6 meet the criteria set out in PCT Article 33(4), and thus have industrial applicability because the subject matter claimed can be made or used in industry.

Claims 3-6 meet the criteria set out in PCT Article 33(2)-(3), because the prior art does not teach or fairly suggest the claimed compounds.

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**

International application No.

PCT/US04/12886

Box No. VII Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

The description is objected to as containing the following defect(s) under PCT Rule 66.2(a)(iii) in the form or contents thereof: page 42 is illegible.

TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES

PCT

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

(Cláusula 18 y Normas 43 y 44 del PCT)

Referencia de Archivo del Solicitante o agente: 60313-PCT1

PARA REALIZAR OTROS TRAMITES: Véase Notificación de Transmisión de Informe de Búsqueda Internacional (Formulario PCT/ISA/220) y, si fuere aplicable, del punto 5 más abajo.

Solicitud Internacional No: PCT/US04/12886

Fecha de Presentación Internacional (día/mes/año): 27 de abril de 2004 (27-04-2004)

Fecha de Prioridad (Más antigua) (día/mes/año): 30 de abril de 2003 (30-04-2003)

Solicitante: FMC CORPORATION

Este informe de búsqueda internacional ha sido preparado por esta Autoridad de Búsqueda Internacional y es transmitido al solicitante conforme a la Cláusula 18. Se transmite una copia del mismo a la Oficina Internacional.

Este informe de búsqueda internacional consta de 2 páginas.

[x] Está acompañado asimismo de una copia de cada documento de arte previo citado en el informe

1. Fundamento de Informe

a. Con respecto al idioma, la búsqueda internacional se llevó a cabo basada en la solicitud internacional en el idioma en que ésta se presentó, a menos que en este punto se indique lo contrario.

[] la búsqueda internacional se llevó a cabo basada en una traducción de la solicitud internacional provista a esta Autoridad (Norma 23.1(b)).

b. [] Con respecto a cualquier secuencia de nucleótidos y/o aminoácidos revelada en la solicitud internacional, véase el Casillero N° I

2. [x] Ciertas reivindicaciones se consideraron no buscables (Véase Casillero N° II)

3. [] Falta Unidad de Invención (Véase Casillero N° III).

4. Con respecto al título:

[x] el texto se aprueba tal como lo presentó el solicitante

[] el texto ha sido establecido por esta Autoridad como sigue:

5. Con respecto al resumen:

[x] el texto es aprobado como lo presentó el solicitante

[] el texto ha sido establecido, conforme a la Norma 38.2(b), por esta Autoridad como aparece en el Casillero N° IV. El Solicitante puede, dentro de un mes desde la

fecha de remisión de este informe de búsqueda internacional, presentar comentarios ante esta Autoridad.

6. Con respecto a los dibujos,

a. La Lámina de dibujos que se publicará con el resumen es:

Figura No. __.

☐ tal como lo sugirió el Solicitante

☐ debido a que el Solicitante no sugirió una Figura.

☐ debido a que ésta es la figura que mejor caracteriza a la invención

b. ☐ No se debe publicar ninguna de las figuras con el resumen.

Formulario PCT/ISA/210 (página 1) (enero de 2004)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud Internacional No. PCT/US 04/12886

A. Clasificación de la Materia:

IPC 7: C07D 307/80

US CL: 549/304, 305, 462

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (IPC) o con la clasificación nacional e IPC.

B. Campos de Búsqueda:

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido por símbolos de clasificación)

U.S: 549/304, 305, 462

Documentación buscada además de la documentación mínima en la medida en que tales documentos están incluidos en los campos de búsqueda:

--

Base de datos electrónica consultada durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda usados):

STN

C. Documentos Considerados Relevantes

Categoría*	Cita de documento, indicando, si corresponde, los pasajes relevantes	Relevante para la reivindicación N°
A	US 5.360.919 A (STANDEN) 1 de noviembre de 1994 (1-11-1994) columna 1 línea 27 hasta columna 2 línea 16	3-6

[] Se mencionan otros documentos en la continuación del Casillero C. [] Véase al anexo de familia de patentes.

* Categorías especiales de documentos citados:

"A": documento que define el estado general del arte que no se considera de particular relevancia

"E": documento anterior pero publicado en la fecha de presentación internacional o con posterioridad a ella.

"L": documento que puede arrojar dudas sobre la reivindicación de prioridad o que se cita para establecer la fecha de publicación de otra cita o por otra razón especial (especificada).

"O": documento que refiere a una revelación oral, uso, exhibición u otro medio.

"P": documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.

"T": documento posterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o a la fecha de prioridad

y que no está en conflicto con la solicitud pero citado para comprender un principio o teoría que sustenta la invención.

"X": documento de particular relevancia: la invención reivindicada no puede considerarse nueva o no puede considerarse que implica un paso inventivo cuando el documento se toma solo.

"Y": documento de particular relevancia: la invención reivindicada no puede considerarse que implica un paso inventivo cuando el documento se combina con otro u otros documentos, siendo dicha combinación obvia para un experto en el arte.

"&": documento miembro de la misma familia de patentes.

Fecha de la finalización efectiva de la búsqueda internacional: 16 de diciembre de 2004 (16-12-2004)

Fecha de envío del informe de búsqueda internacional: 28 de enero de 2005

Nombre y domicilio para correspondencia de la ISA/US

Casilla PCT, Atención: ISA/US. Comisario de Patentes

Casilla de Correo 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450

Fax: (703)305-3230

Funcionario autorizado: Amelia A. Owens.

Teléfono (571) 272-0700

[Sello] Deborah A. Thomas. Especialista Paralegal

Formulario PCT/ISA/210 (página dos) (enero de 2004)

TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES

PCT

OPINIÓN ESCRITA DE LA AUTORIDAD DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

(Norma 43bis.1 del PCT)

De la Autoridad de Búsqueda Internacional

Para: JOHN M. SHEEHAN. FMC CORPORATION. 1735 MARKET STREET,
PHILADELPHIA, PA 19103. ESTADOS UNIDOS

Fecha de remisión (día/mes/año): 28 de enero de 2005

Referencia de archivo del Solicitante o del agente: 60313-PCT1

PARA OTRAS MEDIDAS. Véase el punto 2 a continuación

Solicitud Internacional N° PCT/US2004/12886

Fecha de presentación internacional (día/mes/año): 27 de abril
de 2004 (27-04-2004)

Fecha de la prioridad (día/mes/año): 30 de abril de 2003 (30-
04-2003)

Clasificación Internacional de Patente (IPC) o tanto
clasificación nacional como IPC: C07D 307/80 y US Cl: 549/304,
305, 462

Solicitante: FMC CORPORATION

1. Esta opinión escrita contiene indicaciones relacionadas con
los siguientes puntos:

[x] Casillero N° I. Fundamento del informe

[] Casillero N° II. Prioridad

[x] Casillero N° III. No establecimiento de opinión sobre la novedad, paso inventivo y aplicabilidad industrial

[] Casillero N° IV. Falta de unidad de invención

[x] Casillero N° V. Declaración fundamentada conforme a la Cláusula 35(2) sobre la novedad, paso inventivo o aplicabilidad industrial; citas y explicaciones que fundamentan dicha declaración.

[] Casillero N° VI. Ciertos documentos citados

[x] Casillero N° VII. Ciertos defectos en la solicitud internacional

[] Casillero N° VIII. Ciertas Observaciones sobre la solicitud internacional

2. OTRAS MEDIDAS

Si se presenta un pedido de informe preliminar internacional, esta opinión se considerará como la opinión escrita de la Autoridad de Examen de Búsqueda Internacional ("IPEA") excepto que ésta no corresponda cuando el solicitante elige una Autoridad diferente de ésta para que sea la IPEA y la IPEA elegida ha notificado a la Oficina Internacional conforme a la Norma 66.1bis(b) que la opinión escrita de esta Autoridad de Búsqueda Internacional no se considerará así.

Si esta opinión, proporcionada anteriormente, se considera la opinión escrita de la IPEA, se invita al solicitante a

presentar ante la IPEA una contestación escrita junto con, cuando corresponda, enmiendas, con anterioridad al vencimiento de tres meses desde la fecha de la remisión del Formulario PCT/ISA/220 o con anterioridad al vencimiento de 22 meses desde la fecha de la prioridad, la que sea posterior.

Para más opciones, véase el Formulario PCT/ISA/220.

3. Para más detalles, véase las notas al Formulario PCT/ISA/220

Nombre y domicilio de la ISA/US

Casillero de PCT, Atención: ISA/US

Comisario de Patentes

Casilla de Correo 1450

Alexandria, Virginia 22313-1450

Fax: (703) 305-3230

Funcionario autorizado: Amelia A. Owens.

Teléfono: 571-272-0700

[Sello] Deborah A. Thomas. Especialista Paralegal

Formulario PCT/ISA/237 (carátula) (enero de 2004)

OPINIÓN ESCRITA DE LA AUTORIDAD DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL
Solicitud Internacional N° PCT/US2004/12886

Casillero N° I. Fundamento de esta opinión.

1. Con respecto al idioma, esta opinión se ha establecido basada en la solicitud internacional en el idioma en que se presentó, a menos que se indique de otro modo en este punto.

[] Esta opinión se ha establecido basada en la traducción del idioma original al siguiente idioma _____, que es el idioma de la traducción provista para los propósitos de la búsqueda internacional (conforme a las Normas 12.3 y 23.1(b) del PCT).

2. Con respecto a todas las secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos que se describen en la solicitud internacional y que son necesarias para la invención reivindicada, esta opinión se ha establecido basada en:

a. tipo de material:

[] un listado de secuencias

[] tabla(s) relacionada(s) con el listado de secuencias

b. formato del material

☐ en formato escrito

☐ en forma legible por computadora

c. fecha de presentación/provisión

☐ contenida en la solicitud internacional presentada

☐ presentada junto con la solicitud internacional en forma legible por computadora

☐ presentada con posterioridad ante esta Autoridad con propósitos de búsqueda.

3. ☐ Además, en caso de que se haya presentado o provisto más de una versión o copia de un listado de secuencias y/o una tabla relacionada con él, se presentaron las declaraciones requeridas de que la información de las copias posteriores o adicionales es idéntica a aquella de la solicitud presentada o no va más allá de la solicitud presentada, según corresponda.

4. Declaraciones adicionales

OPINIÓN ESCRITA DE LA AUTORIDAD DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL
Solicitud Internacional N° PCT/US2004/12886

Casillero N° III. No establecimiento de opinión sobre la
novedad, paso inventivo y aplicabilidad industrial

1. Las cuestiones sobre si la invención reivindicada parece
novedosa, involucra un paso inventivo (no es obvia) o es
aplicable industrialmente no se han examinado con respecto a:

☐ la solicitud internacional completa

☒ las reivindicaciones N° 1,2 y 7-10

porque:

☐ la solicitud mencionada, o las reivindicaciones mencionadas
N° ____ se relacionan con la siguiente materia que no requiere
un examen preliminar internacional (especifique):

☒ la descripción, las reivindicaciones o los dibujos
(indique los elementos particulares a continuación) o las
reivindicaciones mencionadas N° 1,2 y 7-10 son tan poco claras
que no se puede formar una opinión sensata (especifique):

La reivindicación 1 tiene una variable B(D) y que está unida al
anillo policíclico. Sin embargo, todas las posiciones en el

anillo, R6/R7/R8/R9, son como mínimo hidrógeno. Por lo tanto, no hay lugar para que la variable se una.

[] las reivindicaciones, o las reivindicaciones mencionadas N° ____ están tan insuficientemente sostenidas por la descripción que no se pudo formar ninguna opinión sensata.

[] no se ha establecido ningún informe de búsqueda internacional para las reivindicaciones mencionadas N° ____

[] el listado de secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos no cumple con la norma establecida en el Anexo C de las Instrucciones Administrativas en que:

la forma escrita [] no se ha provisto

[] no cumple con la norma

la forma legible por computadora [] no se ha provisto

[] no cumple con la norma

[] las tablas relacionadas con el listado de secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos, si está solamente en forma legible por computadora, no cumplen con los requisitos técnicos establecidos en el Anexo C-bis de las Instrucciones Administrativas.

[] Véase el Casillero Suplementario para más detalles.

Formulario PCT/ISA/237 (Casillero N° III) (enero de 2004)

OPINIÓN ESCRITA DE LA AUTORIDAD DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud Internacional N° PCT/US2004/12886

Casillero N° V. Declaración fundamentada conforme a la Cláusula 35(2) sobre la novedad, paso inventivo o aplicabilidad industrial; citas y explicaciones que fundamentan dicha declaración.

1. Declaración

Novedad (N)	Reivindicaciones 3-6	Sí
	Reivindicaciones NINGUNA	NO
Paso Inventivo (IS)	Reivindicaciones 3-6	Sí
	Reivindicaciones NINGUNA	NO
Aplicabilidad industrial (IA)	Reivindicaciones 3-6	Sí
	Reivindicaciones NINGUNA	NO

2. Citas y Explicaciones:

Las reivindicaciones 3-6 cumplen con los criterios de la Cláusula 33(4) del PCT y por lo tanto tienen aplicabilidad industrial porque el objeto reivindicado puede fabricarse o usarse en la industria.

Las reivindicaciones 3-6 cumplen con los criterios de la Cláusula 33(2)-(3) del PCT, ya que el arte previo no enseña o sugiere suficientemente los compuestos reivindicados.

Formulario PCT/ISA/237 (Casillero N°V) (enero de 2004)

OPINIÓN ESCRITA DE LA AUTORIDAD DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud Internacional N° PCT/US2004/12886

Casillero N° VII. Ciertos defectos en la solicitud internacional.

Se indican los siguientes defectos en la forma o en el contenido de la solicitud internacional:

Se objeta la descripción porque contiene los siguientes defectos conforme a la Norma 66.2(a)(iii) del PCT en la forma o el contenido de ella: la página 42 es ilegible.

Formulario PCT/ISA/237 (Casillero N° VII) (enero de 2004)

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
TRANSMITTAL OF COPY OF INTERNATIONAL
APPLICATION AS PUBLISHED OR REPUBLISHED

To:

SHEEHAN, John, M.
FMC Corporation
1735 Market Street
Philadelphia, PA 19103
ETATS-UNIS D'AMERIQUEFMC LAV/DEPT.
Philadelphia

NOV 29 2004

RECEIVED

Date of mailing (day/month/year)

18 November 2004 (18.11.2004)

Applicant's or agent's file reference

60313-PCT1

IMPORTANT NOTICE

International application No.

PCT/US2004/012886

International filing date (day/month/year)

27 April 2004 (27.04.2004)

Priority date (day/month/year)

30 April 2003 (30.04.2003)

Applicant

FMC CORPORATION et al

The International Bureau transmits herewith the following documents:

copy of the international application as published by the International Bureau on 18 November 2004 (18.11.2004) under
No. WO 2004/098283copy of international application as republished by the International Bureau on under
No. WOFor an explanation as to the reason for this republication of the international application, reference is made to INID codes (15), (48)
or (88) (as the case may be) on the front page of the attached document.The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Beate Giffo-Schmitt

Facsimile No.+41 22 740 14 35

Facsimile No.+41 22 338 87 20

Form PCT/IB/311 (January 2004)

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
18 November 2004 (18.11.2004)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2004/098283 A2

- (51) International Patent Classification⁷: **A01N**
- (21) International Application Number:
PCT/US2004/012886
- (22) International Filing Date: 27 April 2004 (27.04.2004)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
60/466,674 30 April 2003 (30.04.2003) US
- (71) Applicant (for all designated States except US): FMC CORPORATION [US/US]; 1735 Market Street, Philadelphia, PA 19103 (US).

- (72) Inventors; and
- (75) Inventors/Applicants (for US only): THEODORIDIS, George [US/US]; 45 Monroe Lane, Princeton, NJ 08540 (US). BARRON, Edward, L. [US/US]; 3292 Nottingham Way, Trenton, NJ 08619 (US). SUAREZ, Dominic, P. [US/US]; 1585 Ginko Lane, Yardley, PA 19067 (US). ZHANG, Y. Larry [US/US]; 26 Terrier Place, Kendall Park, NJ 08824 (US). DING, Ping [CN/US]; 110 Fountayne Lane, Lawrenceville, NJ 08648 (US). ROUSH, David, M. [US/US]; 14 Hamilton Avenue, Princeton, NJ 08542 (US). DONOVAN, Stephen, F. [US/US]; P.O. Box 121, Revere, PA 18953 (US). ZAWACKI, Frank, J. [US/US]; 1226 Pebble Court, Yardley, PA 19067 (US). YEAGER, Walter, H. [US/US]; 274 Hickory Road, Yardley, PA 19067 (US). LYGA, John, W. [US/US]; 105

Old Madisonville Road, Basking Ridge, NJ 07920 (US). COHEN, Daniel, H. [US/US]; 39 Vandeventer Avenue, Princeton, NJ 08542 (US).

(74) Agents: SHEEHAN, John, M. et al.; FMC Corporation, 1735 Market Street, Philadelphia, PA 19103 (US).

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

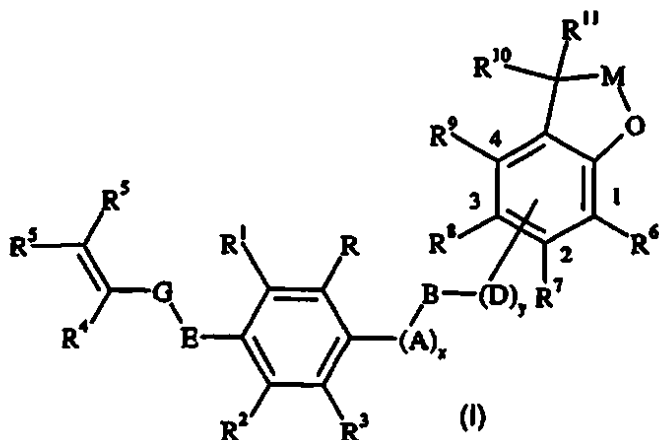
(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,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

Published:

— without international search report and to be republished upon receipt of that report

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

(54) Title: INSECTICIDAL (DIHALOPROPENYL) PHENYLALKYL SUBSTITUTED DIHYDROBENZOFURAN AND DIHYDROBENZOPYRAN DERIVATIVES



(57) Abstract: Insecticidal (dihalopropenyl) phenylalkyl substituted dihydrobenzofuran and dihydrobenzopyran derivatives of Formula I are disclosed. These compounds provide unexpected insecticidal activity across a spectrum of insect pests combined with desirable physical properties including improved photostability. Wherein x and y are integers independently selected from 0 or 1; and B is a bridging group $-(CR^{16}R^{17})_x-(CR^{18}R^{19})_y-(CR^{20}R^{21})_z-L-(CR^{22}R^{23})_u-(CR^{24}R^{25})_v-(CR^{26}R^{27})_w-$, where the asterisk denotes attachment at A; and q, r, s, u, v and w are integers independently selected from 0, 1 and 2; and t is an integer selected from 0 and 1. A, D, B, G, M, R through R¹¹, and R¹⁶ through R²⁷, inclusively, are fully described herein. In addition, compositions comprising an insecticidally effective amount of at least one compound of formula I and methods of controlling insects by applying said compositions to a locus

where insects are present or are expected to be present are also disclosed.

**INSECTICIDAL (DIHALOPROPENYL) PHENYLALKYL SUBSTITUTED
DIHYDROBENZOFURAN AND DIHYDROBENZOPYRAN DERIVATIVES**

This application claims the benefit of U.S. Provisional Application No.
5 60/466,674, filed April 30, 2003.

FIELD OF THE INVENTION

The present invention relates to novel compounds and their use in controlling
insects and acarids. In particular, it pertains to (dihalopropenyl) phenylalkyl
10 substituted dihydrobenzofuran and dihydrobenzopyran derivatives and agriculturally
acceptable salts thereof, compositions containing them and methods for their use in
controlling insects and acarids.

BACKGROUND OF THE INVENTION

15 It is well known that insects can cause significant damage, not only to crops
grown in agriculture, such as wheat, corn, soybeans, potatoes, and cotton but also,
for example, to structures and turf where the damage is caused by soil-borne insects,
such as termites and white grubs. Such damage may result in the loss of millions of
dollars of value associated with a given crop, turf or structure. Insecticides and
20 acaricides are useful for controlling such insects and acarids.

A number of patents and publications disclose a variety of dihalopropene
compounds that are reported to be insecticidally and acaricidally active. For
example, U.S. Patent 5,922,880 discloses certain dihalopropene compounds
containing optionally substituted heterocyclic ring groups for use as insecticides and
25 acaricides. Examples of the heterocyclic ring in the optionally substituted
heterocyclic ring group are isoxazole, thiazole, 1,3,4-thiadiazole, pyrrole, furan,
thiophene, pyrazole, imidazole, 1,2,3-triazole, 1,2,4-triazole, 1,2,3,4-tetrazole,
pyridine, pyridazine, pyrimidine, pyrazine, 1,2,4-triazine, 1,3,5-triazine, indole,
benzofuran, thianaphthalene, indazole, benzimidazole, benzotriazole, benzisoxazole,
30 benzoxazole, benzothiazole, quinoline, isoquinoline, quinoxaline, quinazoline,
piperidine, piperazine, tetrahydrofuran, tetrahydropyran, pyrazoline, phthalimide,
dioxane, dioxolane, and benzodioxolane (Column 3, lines 15-25).

Insecticides containing dihydrobenzofuranyl substituents are also known in the art. See, in this regard, U.S. Patents 3,474,170 and 3,474,171 which disclose dihydrobenzofuranyl esters of carbamic acids.

In addition to activity against target pests a commercially viable pesticide
5 needs to satisfy a number of additional criteria including, *inter alia*, production costs, environmental impact, mammalian toxicity, lack of undesirable effects on target crops and certain physical characteristics. Desirable physical characteristics for a compound to be used in an outdoor field environment include *inter alia*, photochemical stability under field conditions. Photostable insecticides and
10 acaricides, i.e., those which do not break down or degrade when exposed to sunlight, are advantageous in that they provide long-term insecticidal and acaricidal activity, which increases the effectiveness of the active compound.

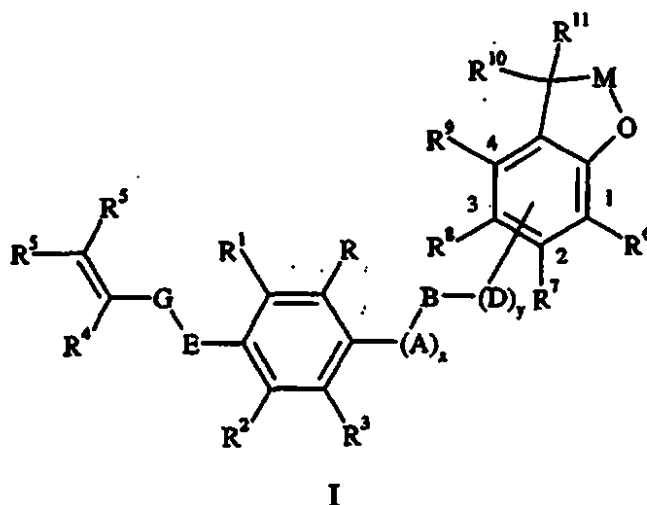
Efficacy problems associated with pesticides that have limited photostability are well known. For example, Clough et al. (Fungicidal β -Methoxyacrylates;
15 Synthesis and Chemistry of Agrochemicals, ACS Symposium Series 504, Chapter 34 (1992)) describes disappointing fungicidal activity of certain compounds when tested in light, and efforts to synthesize fungicides with greater photostability. In another example, Shiokawa, et al. (Chloronicotinyl Insecticides: Development of Imidacloprid; Eighth International Congress of Pesticide Chemistry-Options 2000,
20 ACS Publication 1995) describes the wavelengths of sunlight that reach the earth's surface that can cause photo-degradation of certain compounds such as nitromethylene insecticides and other compounds.

Accordingly, there is a continuing demand for new insecticides and acaricides that are safe, more effective e.g, more photostable, and less costly to
25 prepare on a commercial scale.

SUMMARY OF THE INVENTION

In accordance with the present invention, it has now been found that certain dihalopropenyl phenylalkyl compounds containing a substituted benzo fused
30 heterocycle wherein the heterocycle is either a saturated 5 or 6 membered ring containing one oxygen atom (i.e., a dihydrobenzofuran or a dihydrobenzopyran) are active in the control of insects and acarids. Additionally, these compounds are

unexpectedly photochemically stable. The novel compounds are represented by the following general formula I:



wherein

-R and R³ are independently selected from hydrogen, halogen, hydroxy, (C₁-C₃)alkyl, (C₃-C₆)cycloalkyl, (C₂-C₅)alkenyl, (C₂-C₅)alkynyl, halo(C₁-C₃)alkyl, (C₁-C₃)alkoxy, halo(C₁-C₃)alkoxy, (C₁-C₃)alkylthio, halo(C₁-C₃)alkylthio, (C₁-C₃)alkylsulfonyl, halo(C₁-C₃)alkylsulfonyl, cyano, nitro; optionally substituted amino wherein the optional substituent is selected from (C₁-C₄)alkyl, (C₁-C₃)alkylcarbonyl and (C₁-C₃)alkoxycarbonyl; optionally substituted imidazolyl, optionally substituted imidazolyl, optionally substituted oxazolyl, optionally substituted oxazolyl, optionally substituted oxadiazolyl, optionally substituted thiazolyl, optionally substituted pyrazolyl, optionally substituted triazolyl, optionally substituted furanyl, optionally substituted tetrahydrofuranyl, optionally substituted dioxolanyl, optionally substituted dioxanyl, -C(=J)-K, and -C(R¹²)-Q-R¹³, wherein the optional substituent is selected from (C₁-C₄)alkyl, halo(C₁-C₄)alkyl, (C₁-C₄)alkoxy, (C₁-C₄)alkoxy(C₁-C₄)alkyl, (C₃-C₆)cycloalkyl, (C₂-C₅)alkenyl, (C₂-C₅)alkynyl, cyano, nitro and aryl;

where

J is selected from O, S, NR¹⁴, and NOR¹⁴, where R¹⁴ is hydrogen, (C₁-C₄)alkyl, halo(C₁-C₄)alkyl, aryl and aryl(C₁-C₄)alkyl;

K is selected from hydrogen, (C₁-C₃)alkyl, halo(C₁-C₃)alkyl, (C₁-C₃)alkoxy, (C₁-C₃)alkylamino and di(C₁-C₃)alkylamino;

- Q is selected from O, S, and NR^{14} , where R^{14} is as previously described;
- R^{12} and R^{13} are independently selected from hydrogen, $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{alkyl}$ and $\text{halo}(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{alkyl}$, and R^{12} and R^{13} may be taken together with $-\text{T}(\text{CHR}^{14})_m$, where m is an integer of 2 to 4; T is selected from O, S, and NR^{14} , where R^{14} is as previously described;
- R^1 and R^2 are independently selected from hydrogen, halogen and $(\text{C}_1\text{-C}_3)\text{alkyl}$;
- R^4 is hydrogen;
- R^5 's are independently selected from halogen;
- E is selected from CH_2 , O, S and NR^{15} where R^{15} is selected from hydrogen, $(\text{C}_1\text{-C}_3)\text{alkyl}$, $(\text{C}_1\text{-C}_3)\text{alkoxy}(\text{C}_1\text{-C}_3)\text{alkyl}$, $\text{aryl}(\text{C}_1\text{-C}_3)\text{alkyl}$, $(\text{C}_2\text{-C}_4)\text{alkenyl}(\text{C}_1\text{-C}_3)\text{alkyl}$, $\text{halo}(\text{C}_2\text{-C}_4)\text{alkenyl}(\text{C}_1\text{-C}_3)\text{alkyl}$, $\text{di}(\text{C}_1\text{-C}_3)\text{alkylphosphonate}$, formyl , $(\text{C}_1\text{-C}_3)\text{alkylcarbonyl}$, $\text{halo}(\text{C}_1\text{-C}_3)\text{alkylcarbonyl}$, $(\text{C}_1\text{-C}_3)\text{alkoxy}(\text{C}_1\text{-C}_3)\text{alkylcarbonyl}$, arylcarbonyl and $(\text{C}_1\text{-C}_3)\text{alkylsulfonyl}$;
- G is selected from O, S, CH_2O^* and $(\text{CH}_2)_n$ where the asterisk denotes attachment to E, and n is an integer selected from 1 and 2 provided that E and G are not simultaneously O or S,
- x is an integer selected from 0 or 1;
- and when x is 1,
- A is selected from O, $\text{S}(\text{O})_p$ and $-\text{NR}^{15}$, where p is an integer selected from 0, 1 and 2, and R^{15} is as previously described;
- B is a bridging group,
- * $-(\text{CR}^{16}\text{R}^{17})_q-(\text{CR}^{18}\text{R}^{19})_r-(\text{CR}^{20}\text{R}^{21})_s-\text{L}_t-(\text{CR}^{22}\text{R}^{23})_u-(\text{CR}^{24}\text{R}^{25})_v-(\text{CR}^{26}\text{R}^{27})_w$,
- where
- the asterisk denotes attachment at A; q, r, s, u, v and w are integers independently selected from 0, 1 and 2;
- and
- when q, r, s, u, v or w are 1 or 2,
- R^{16} through R^{27} , inclusively, are independently selected from hydrogen, $(\text{C}_1\text{-C}_3)\text{alkyl}$, $\text{halo}(\text{C}_1\text{-C}_3)\text{alkyl}$, $(\text{C}_1\text{-C}_3)\text{alkoxy}(\text{C}_1\text{-C}_3)\text{alkyl}$, and $(\text{C}_3\text{-C}_6)\text{cycloalkyl}$;
- t is an integer selected from 0 or 1; and

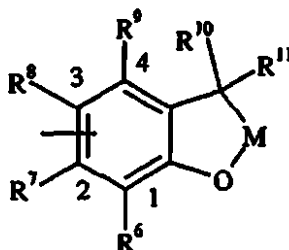
when t is 1,

L is selected from CH=CH; O, S(O)_p; OS(O)₂, S(O)₂O, NR²⁸; N(oxide)R²⁸; NR²⁸SO₂; NR²⁸C(=O)NR²⁹; Si(CH₃)₂; C(=O), OC(=O), NHC(=O); ON=CH; HC=NO; C(=O)O; C(=O)NH; C(=NOR¹⁴) and [CR³⁰R³¹]_z, where p is as previously described, R²⁸ and R²⁹ are independently selected from hydrogen, (C₁-C₃)alkyl, (C₁-C₃)alkylsulfonyl, (C₁-C₃)alkylcarbonyl, (C₂-C₅)alkenyl, and (C₂-C₅)alkynyl; z is an integer selected from 1 or 2; and R³⁰ and R³¹ are independently selected from hydrogen and (C₁-C₃)alkyl;

-y is an integer selected from 0 or 1;

and when y is 1,

-D is selected from O; S(O)_p; and NR¹⁵, where p and R¹⁵ are as previously described, wherein D is attached to the benzo-fused ring moiety set forth in formula I at any one of the positions designated 1-, 2-, 3- or 4-:



-R⁶, R⁷, R⁸ and R⁹ are independently selected from hydrogen, halogen, (C₁-C₄)alkyl, (C₃-C₆)cycloalkyl, (C₂-C₅)alkenyl, (C₂-C₅)alkynyl, halo(C₁-C₄)alkyl, (C₁-C₄)alkoxy, halo(C₁-C₄)alkoxy, (C₁-C₄)alkylthio, halo(C₁-C₄)alkylthio, (C₁-C₄)alkylsulfonyl, halo(C₁-C₄)alkylsulfonyl, cyano, nitro, aryl, alkylcarbonylamino, arylcarbonylamino, and (C₁-C₄)alkoxycarbonylamino;

-R¹⁰ and R¹¹ are independently selected from hydrogen, halogen, hydroxyl, alkyl, haloalkyl, alkoxy,

or

R¹⁰ and R¹¹ taken together are =O forming a carbonyl group; or -OCH₂CH₂O- or -SCH₂CH₂S- forming a ketal or a thioketal group; or NOR¹⁵ forming an oxime, where R¹⁵ is as previously described;

-M is selected from $*C(R^{32}R^{33})$ and $*C(R^{32}R^{33})C(R^{34}R^{35})$ where the asterisk indicates attachment to O and wherein R^{32} through R^{35} are selected from halogen, (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_4) alkoxy (C_1-C_4) alkyl, and halo (C_1-C_4) alkyl;

5 and
agriculturally acceptable salts thereof.

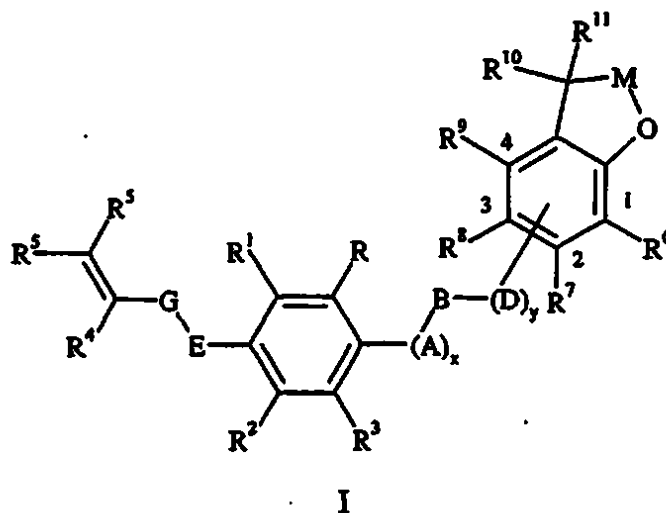
Preferred compounds are the substituted dihydrobenzofuran derivatives – i.e., those where M is $*C(R^{32}R^{33})$ and wherein R^{32} and R^{33} are the same and are selected from
10 alkyl, particularly methyl, and halo, particularly fluoro.

The present invention also includes compositions containing an insecticidally effective amount of at least one compound of formula I, and optionally, an effective amount of at least one second compound, with at least one insecticidally compatible carrier.

15 The present invention also includes methods of controlling insects, in an area where control is desired, which comprise applying an insecticidally effective amount of the above composition to the locus of crops, or other areas where insects are present or are expected to be present.

20 DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The present invention relates to certain new and useful insecticidal and acaricidal compounds, namely dihalopropenyl phenylalkyl substituted dihydrobenzofurans or dihydrobenzopyrans (hereinafter termed “compounds of formula I”) as depicted in general formula I:



wherein

-R and R³ are independently selected from hydrogen, halogen, hydroxy, (C₁-C₃)alkyl, (C₃-C₆)cycloalkyl, (C₂-C₅)alkenyl, (C₂-C₅)alkynyl, halo(C₁-C₃)alkyl, (C₁-C₃)alkoxy, halo(C₁-C₃)alkoxy, (C₁-C₃)alkylthio, halo(C₁-C₃)alkylthio, (C₁-C₃)alkylsulfonyl, halo(C₁-C₃)alkylsulfonyl, cyano, nitro; optionally substituted amino wherein the optional substituent is selected from (C₁-C₄)alkyl, (C₁-C₃)alkylcarbonyl and (C₁-C₃)alkoxycarbonyl; optionally substituted imidazolyl, optionally substituted imidazolyl, optionally substituted oxazolyl, optionally substituted oxazolyl, optionally substituted oxadiazolyl, optionally substituted thiazolyl, optionally substituted pyrazolyl, optionally substituted triazolyl, optionally substituted furanyl, optionally substituted tetrahydrofuranyl, optionally substituted dioxolanyl, optionally substituted dioxanyl, -C(=J)-K, and -C(R¹²)-Q-R¹³, wherein the optional substituent is selected from (C₁-C₄)alkyl, halo(C₁-C₄)alkyl, (C₁-C₄)alkoxy, (C₁-C₄)alkoxy(C₁-C₄)alkyl, (C₃-C₆)cycloalkyl, (C₂-C₅)alkenyl, (C₂-C₅)alkynyl, cyano, nitro and aryl;

where

J is selected from O, S, NR¹⁴, and NOR¹⁴, where R¹⁴ is hydrogen, (C₁-C₄)alkyl, halo(C₁-C₄)alkyl, aryl and aryl(C₁-C₄)alkyl;

K is selected from hydrogen, (C₁-C₃)alkyl, halo(C₁-C₃)alkyl, (C₁-C₃)alkoxy, (C₁-C₃)alkylamino and di(C₁-C₃)alkylamino;

Q is selected from O, S, and NR¹⁴, where R¹⁴ is as previously described;

R¹² and R¹³ are independently selected from hydrogen, (C₁-C₄)alkyl and halo(C₁-C₄)alkyl, and R¹² and R¹³ may be taken together with -T(CHR¹⁴)_m, where m is an integer of 2 to 4; T is selected from O, S, and NR¹⁴, where R¹⁴ is as previously described;

-R¹ and R² are independently selected from hydrogen, halogen and (C₁-C₃)alkyl;

-R⁴ is hydrogen;

-R⁵'s are independently selected from halogen;

-E is selected from CH₂, O, S and NR¹⁵ where R¹⁵ is selected from hydrogen, (C₁-C₃)alkyl, (C₁-C₃)alkoxy(C₁-C₃)alkyl, aryl(C₁-C₃)alkyl, (C₂-C₄)alkenyl(C₁-C₃)alkyl, halo(C₂-C₄)alkenyl(C₁-C₃)alkyl,

di(C₁-C₃)alkylphosphonate, formyl, (C₁-C₃)alkylcarbonyl, halo(C₁-C₃)alkylcarbonyl, (C₁-C₃)alkoxy(C₁-C₃)alkylcarbonyl, arylcarbonyl and (C₁-C₃)alkylsulfonyl;

- 5 -G is selected from O, S, CH₂O* and (CH₂)_n where the asterisk denotes attachment to E, and n is an integer selected from 1 and 2 provided that E and G are not simultaneously O or S,

-x is an integer selected from 0 or 1;

- 10 and when x is 1,

-A is selected from O, S(O)_p and -NR¹⁵, where p is an integer selected from 0, 1 and 2, and R¹⁵ is as previously described;

-B is a bridging group,

- 15 *-(CR¹⁶R¹⁷)_q-(CR¹⁸R¹⁹)_r-(CR²⁰R²¹)_s-L-(CR²²R²³)_u-(CR²⁴R²⁵)_v-(CR²⁶R²⁷)_w,

where

the asterisk denotes attachment at A; q, r, s, u, v and w are integers independently selected from 0, 1 and 2;

and

- 20 when q, r, s, u, v or w are 1 or 2,

R¹⁶ through R²⁷, inclusively, are independently selected from hydrogen, (C₁-C₃)alkyl, halo(C₁-C₃)alkyl, (C₁-C₃)alkoxy(C₁-C₃)alkyl, and (C₃-C₆)cycloalkyl;

t is an integer selected from 0 or 1; and

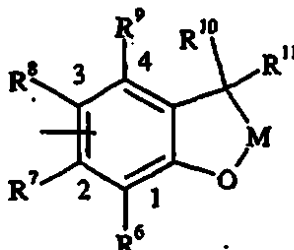
when t is 1,

- 25 L is selected from CH=CH; O, S(O)_p; OS(O)₂, S(O)₂O, NR²⁸; N(oxide)R²⁸; NR²⁸SO₂; NR²⁸C(=O)NR²⁹; Si(CH₃)₂; C(=O), OC(=O), NHC(=O); ON=CH; HC=NO; C(=O)O; C(=O)NH; C(=NOR¹⁴) and [CR³⁰R³¹]_z, where p is as previously described, R²⁸ and R²⁹ are independently selected from hydrogen, (C₁-C₃)alkyl, (C₁-C₃)alkylsulfonyl, (C₁-C₃)alkylcarbonyl, (C₂-C₃)alkenyl, and
30 (C₂-C₅)alkynyl; z is an integer selected from 1 or 2; and R³⁰ and R³¹ are independently selected from hydrogen and (C₁-C₃)alkyl;

-y is an integer selected from 0 or 1;

and when y is 1,

-D is selected from O; $S(O)_p$; and NR^{15} , where p and R^{15} are as previously described, wherein D is attached to the benzo-fused ring moiety set forth in formula I at any one of the positions designated 1-, 2-, 3- or 4-:



- R^6 , R^7 , R^8 and R^9 are independently selected from hydrogen, halogen, (C_1-C_4) alkyl, (C_3-C_6) cycloalkyl, (C_2-C_5) alkenyl, (C_2-C_5) alkynyl, halo (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_4) alkoxy, halo (C_1-C_4) alkoxy, (C_1-C_4) alkylthio, halo (C_1-C_4) alkylthio, (C_1-C_4) alkylsulfonyl, halo (C_1-C_4) alkylsulfonyl, cyano, nitro, aryl, alkylcarbonylamino, arylcarbonylamino, and (C_1-C_4) alkoxycarbonylamino;

- R^{10} and R^{11} are independently selected from hydrogen, halogen, hydroxyl, alkyl, alkoxy,

or

R^{10} and R^{11} taken together are $=O$ forming a carbonyl group; OCH_2CH_2O or SCH_2CH_2S forming a ketal or a thioketal group; or NOR^{15} forming an oxime, where R^{15} is previously described;

-M is selected from $*C(R^{32}R^{33})$ and $*C(R^{32}R^{33})C(R^{34}R^{35})$ where the asterisk indicates attachment to O and wherein R^{32} through R^{35} ,

are selected from, halogen, (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_4) alkoxy (C_1-C_4) alkyl, and

halo (C_1-C_4) alkyl,

and

agriculturally acceptable salts thereof.

Preferred compounds of formula I are those where

R and R^3 are independently selected from halogen and (C_1-C_3) alkyl;

R^1 , R^2 , and R^4 are hydrogen;

R^5 's are independently selected from chlorine, bromine, and fluorine;

E is O;

G is $(CH_2)_n$, where n is 1;

5 x is 1, and A is O;

and

when q, r, s, u, v and w are 1 or 2, R^{16} through R^{27} , inclusively, are hydrogen;

t is 0 or 1,

and

10 when t is 1,

L is selected from O, $OC(=O)$, $NHC(=O)$, $ON=CH$, and $CH=NO$;

y is 1,

and

D is selected from O; $S(O)_p$; and NR^{15} , where p is 0, and R^{15} is selected from

15 hydrogen, (C_1-C_3) alkyl, aryl (C_1-C_3) alkyl, (C_2-C_4) alkenyl (C_1-C_3) alkyl, and halo (C_2-C_4) alkenyl (C_1-C_3) alkyl, wherein D is attached to the benzo-fused moiety set forth in formula I at the position designated 1 or 4;

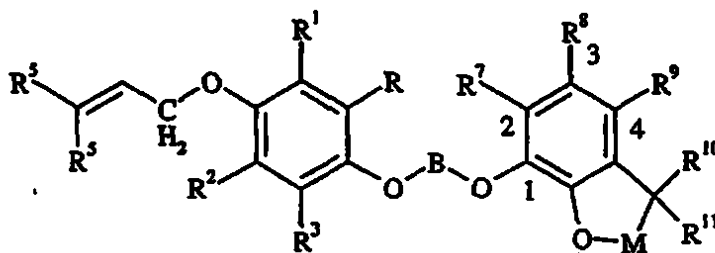
R^6 , R^7 , R^8 and R^9 are independently selected from hydrogen, halogen, halo (C_1-C_4) alkyl and nitro;

20 R^{10} and R^{11} are hydrogen, or R^{10} and R^{11} taken together are $=O$ forming a carbonyl group;

and

M is $C(R^{32}R^{33})$, where R^{32} and R^{33} are independently (C_1-C_4) alkyl.

Particularly preferred compounds are those of Formula II

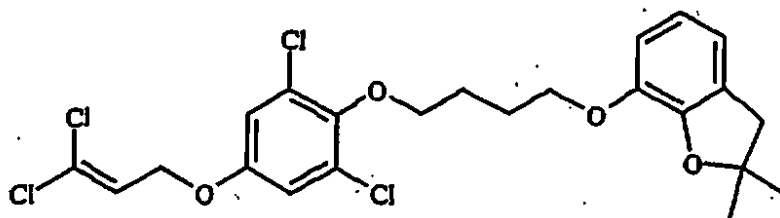


Formula II

wherein:

- R^1 and R^2 are hydrogen;
- R and R^3 are selected from halogen, especially chlorine, and (C_1 to C_3) alkyl, especially methyl;
- 5 - R^5 is halogen, especially chlorine or bromine;
- R^7 , R^8 and R^9 are hydrogen, halogen, haloalkyl or nitro, especially hydrogen;
- R^{10} and R^{11} are hydrogen or taken together are $=O$, especially hydrogen;
- B is $(CH_2)_n$ where n is an integer from 2 to 6; and
- M is $C(R^{32}R^{33})$ where $R^{32}R^{33}$ are halogen or (C_1 - C_4) alkyl, especially C_1 to C_4 alkyl and most especially methyl.

Most particularly preferred compounds of formula II are those where R , R^3 , and R^5 are chlorine; n is 3 or 4 and R^{32} and R^{33} are C_1 to C_4 alkyl. An especially preferred compound is that having the structure of formula III below:



III

namely 5-(3,3-dichloroprop-2-enyloxy)-2-[4-(2,2-dimethyl(2,3-dihydrobenzo[2,3-b]furan-7-yloxy))butoxy]-1,3-dichlorobenzene.

In addition, in certain cases the compounds of the present invention may possess asymmetric centers, which can give rise to optical enantiomorphs and diastereomers. The compounds may exist in two or more forms, i.e., polymorphs, which are significantly different in physical and chemical properties. The compounds of the present invention may also exist as tautomers, in which migration of a hydrogen atom within the molecule results in two or more structures, which are in equilibrium. The compounds of the present invention may also possess acidic or basic moieties, which may allow for the formation of agriculturally acceptable salts or agriculturally acceptable metal complexes.

This invention includes the use of such enantiomorphs, polymorphs, tautomers, salts and metal complexes. Agriculturally acceptable salts and metal complexes include, without limitation, for example, ammonium salts, the salts of organic and inorganic acids, such as hydrochloric acid, sulfonic acid, ethanesulfonic acid, trifluoroacetic acid, methylbenzenesulfonic acid, phosphoric acid, gluconic acid, pantoic acid, and other acid salts, and the alkali metal and alkaline earth metal complexes with, for example, sodium, potassium, lithium, magnesium, calcium, and other metals.

The methods of the present invention comprise causing an insecticidally effective amount of a compound of formula I to be administered to insects in order to kill or control the insects. Preferred insecticidally effective amounts are those that are sufficient to kill the insect. It is within the scope of the present invention to cause a compound of formula I to be present within insects by contacting the insects with a derivative of that compound, which derivative is converted within the insect to a compound of formula I. This invention includes the use of such compounds, which are referred to as pro-insecticides.

Another aspect of the present invention relates to compositions containing an insecticidally effective amount of at least one compound of formula I.

Another aspect of the present invention relates to compositions containing an insecticidally effective amount of at least one compound of formula I, and an effective amount of at least one second compound.

Another aspect of the present invention relates to methods of controlling insects by applying an insecticidally effective amount of a composition as set forth above to a locus of crops such as, without limitation, cereals, cotton, vegetables, and fruits, or other areas where insects are present or are expected to be present.

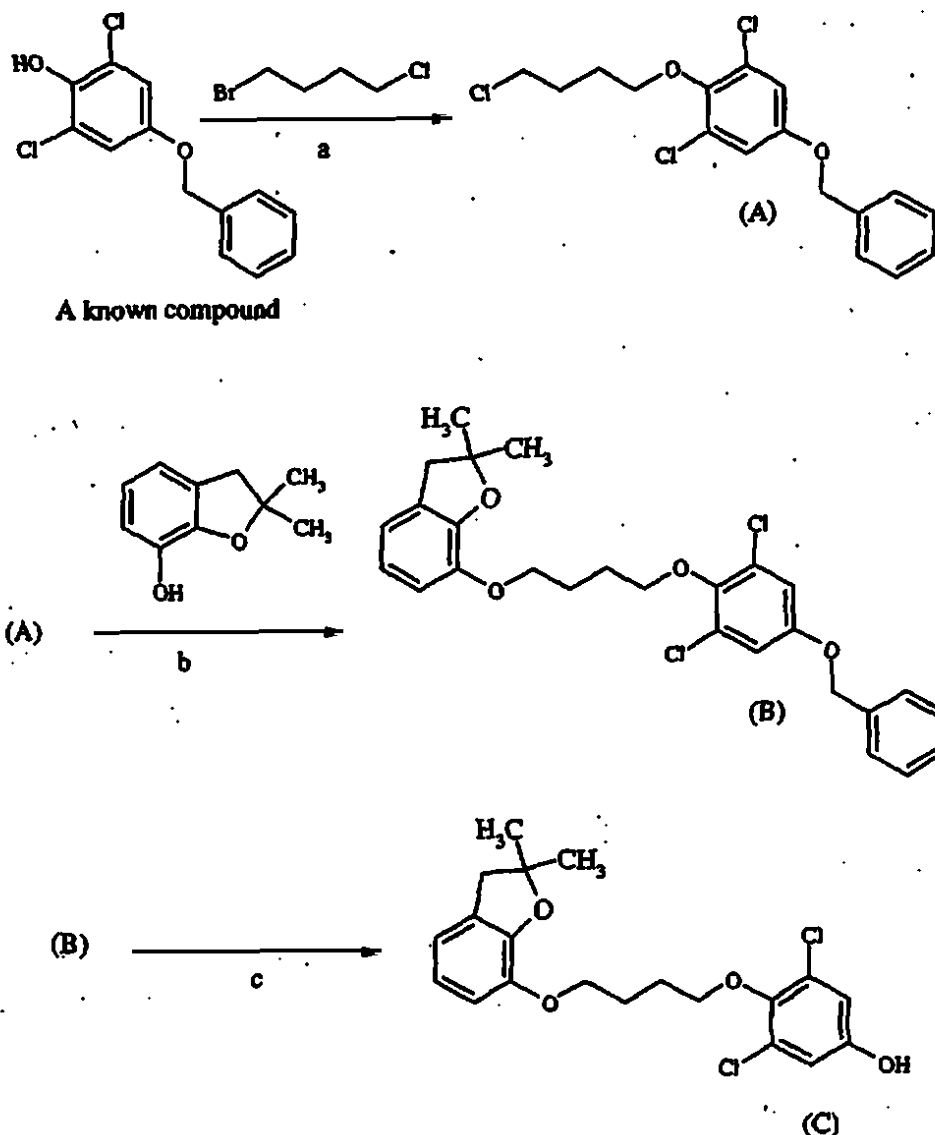
The present invention also includes the use of the compounds and compositions set forth herein for control of non-agricultural insect species, for example, dry wood termites and subterranean termites; as well as for use as pharmaceutical agents. In the field of veterinary medicine, the compounds of the present invention are expected to be effective against certain *endo*- and *ecto*-parasites, such as insects and worms, which prey on animals. Examples of such animal parasites include, without limitation, *Gastrophilus* spp., *Stomoxys* spp., *Trichodectes* spp., *Rhodnius* spp., *Ctenocephalides canis*, and other species.

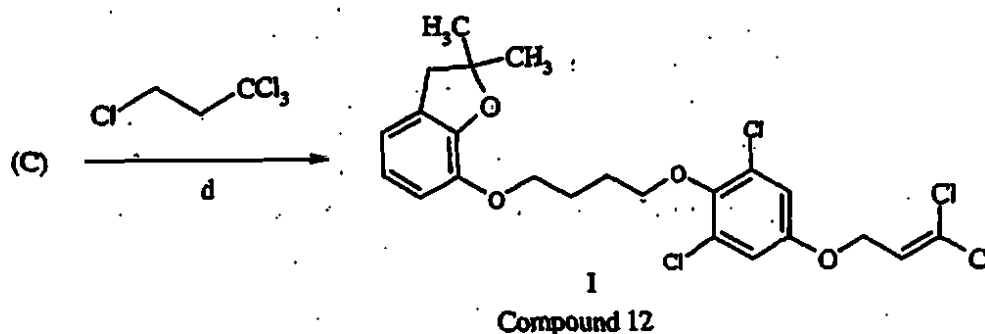
As used in this specification and unless otherwise indicated the substituent terms "alkyl" and "alkoxy", used alone or as part of a larger moiety, includes straight or branched chains of at least one or two carbon atoms, as appropriate to the substituent, and preferably up to 12 carbon atoms, more preferably up to ten carbon atoms, most preferably up to seven carbon atoms. The term "alkenyl" and "alkynyl" used alone or as part of a larger moiety, includes straight or branched chains of at least two carbon atoms containing at least one carbon-carbon double bond or triple bond, and preferably up to 12 carbon atoms, more preferably up to ten carbon atoms, most preferably up to seven carbon atoms. The term "aryl" refers to an aromatic ring structure, including fused rings, having six to ten carbon atoms, for example, phenyl or naphthyl. The term "heteroaryl" refers to an aromatic ring structure, including fused rings, in which at least one of the atoms is other than carbon, for example, without limitation, sulfur, oxygen, or nitrogen. The term "GC analysis" refers to gas chromatographic analysis of; while the term "TLC analysis" refers to thin layer chromatographic analysis of, for example a reaction mixture. The term "HPLC" refers to high pressure liquid chromatography, as it relates to, for example a method of separating components from a reaction mixture. The term "DMF" refers to N,N-dimethylformamide. The term "THF" refers to tetrahydrofuran. The term "halogen" or "halo" refers to fluorine, bromine, iodine, or chlorine. The term "ambient temperature" or "room temperature" often abbreviated as "RT", for example, in reference to a chemical reaction mixture temperature, refers to a temperature in the range of 20 °C to 30 °C. The term "insecticidal" or "acaricidal", "insecticide" or "acaricide" refers to a compound of the present invention, either alone or in admixture with at least one of a second compound, or with at least one compatible carrier, which causes the destruction or the inhibition of action of insects or acarids. The term "independently selected from" as set forth above and in the claims section of the present specification refers to the possibility that moieties, for example the R⁵s, may be the same or they may be different within the group that the selection is made.

The substituted arylalkene derivatives of formula I can be synthesized by methods that are individually known to one skilled in the art from available intermediate compounds.

Scheme 1 below illustrates a general procedure for synthesizing substituted arylalkene compounds of formula I, *inter alia*, where, for example, R^1 , R^2 , R^4 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} and R^{11} are hydrogen; R , R^3 and R^5 's are chloro; M is $-C(R^{32}R^{33})-$, where R^{32} and R^{33} are methyl; q , r , s and u are 1, where R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} and R^{23} are hydrogen, t , v and w are 0; x and y are 1; A , D and E are O, where D is attached to the benzo-fused ring at the position designated as 1; and G is $(CH_2)_n$ where n is 1;

Scheme 1





a) K_2CO_3 /DMF/RT b) K_2CO_3 /DMF/80 °C c) H_2 /10% Pd on carbon/EtOH d) K_2CO_3 /DMF/80 °C

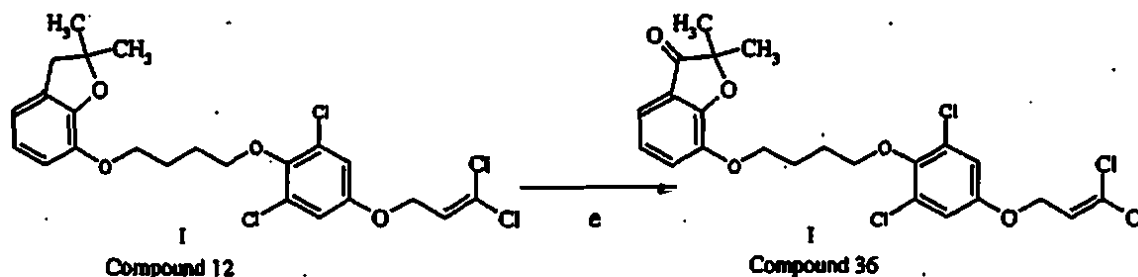
In a first step as depicted in Scheme 1, an appropriately substituted phenol, for example, the known compound 2,6-dichloro-4-phenylmethoxyphenol, was reacted under basic conditions with a haloalkane derivative of a desired carbon chain length, for example 1-bromo-4-chlorobutane, to attach the bridging group B, thereby affording the corresponding 1,3-dichloro-2-(4-chlorobutoxy)-5-(phenylmethoxy)benzene (A). Intermediate (A) was then reacted under basic conditions with, for example, the known compound 2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[b]furan-7-ol, to attach moiety D, as well as the benzo-fused ring, affording the corresponding 2-[4-(2,2-dimethyl(2,3-dihydrobenzo[2,3-b]furan-7-yloxy))butoxy]-1,3-dichloro-5-(phenylmethoxy)benzene (B). Intermediate (B), for example 2-[4-(2,2-dimethyl(2,3-dihydrobenzo[2,3-b]furan-7-yloxy))butoxy]-1,3-dichloro-5-(phenylmethoxy)benzene, as set forth above, was then reduced with hydrogen gas in the presence of a catalyst, for example 10% palladium on carbon, providing the corresponding 4-[4-(2,2-dimethyl(2,3-dihydrobenzo[2,3-b]furan-7-yloxy))butoxy]-3,5-dichlorophenol (C). Intermediate (C) was then reacted under basic conditions with, for example, 1,1,1,3-tetrachloropropane, which simultaneously dehydrohalogenates, thereby introducing the moiety $-E-G-C(R^4)=C(R^5)(R^5)$ into the molecule to provide Compound 12, a novel compound of formula I. Example 1 set forth below, provides a detailed method to how Compound 12 shown in Scheme 1 was prepared.

Scheme 2 below illustrates a general procedure for synthesizing substituted arylalkene derivatives of formula I, *inter alia*, where, for example, R^1 , R^2 , R^4 , R^7 , R^8 and R^9 are hydrogen; R^{10} and R^{11} are taken together with O to form a carbonyl

group; R, R³ and R⁵'s are chloro; M is -C(R³²R³³)-, where R³² and R³³ are methyl; q, r, s and u are 1, where R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²² and R²³ are hydrogen, t, v and w are 0; x and y are 1; A, D and E are O, where D is attached to the benzo-fused ring at the position designated as 1; and G is (CH₂)_n where n is 1;

5

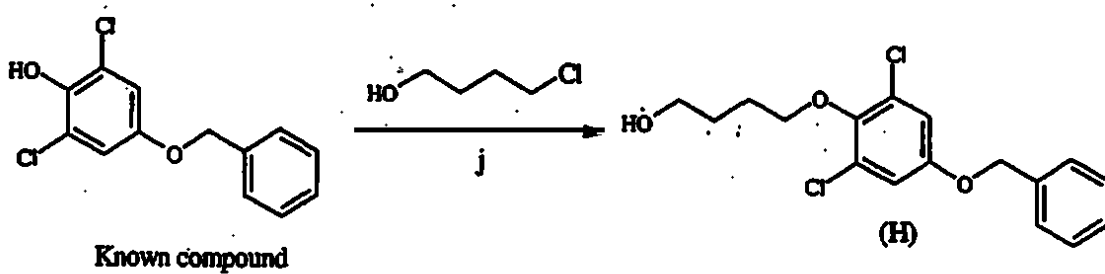
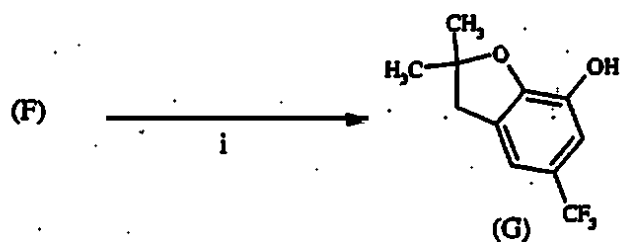
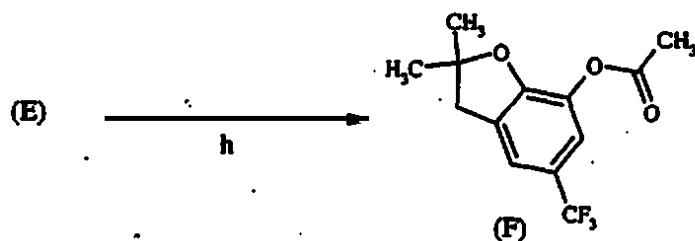
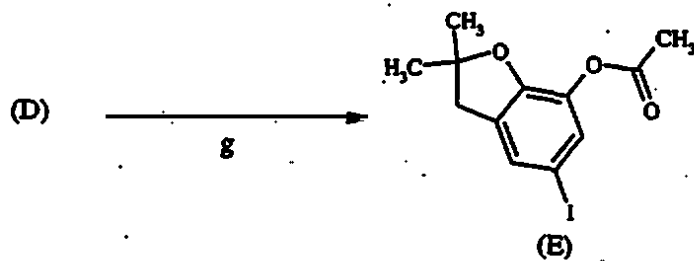
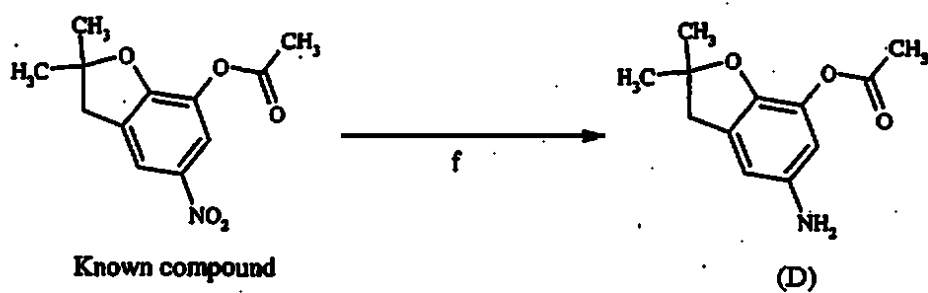
Scheme 2

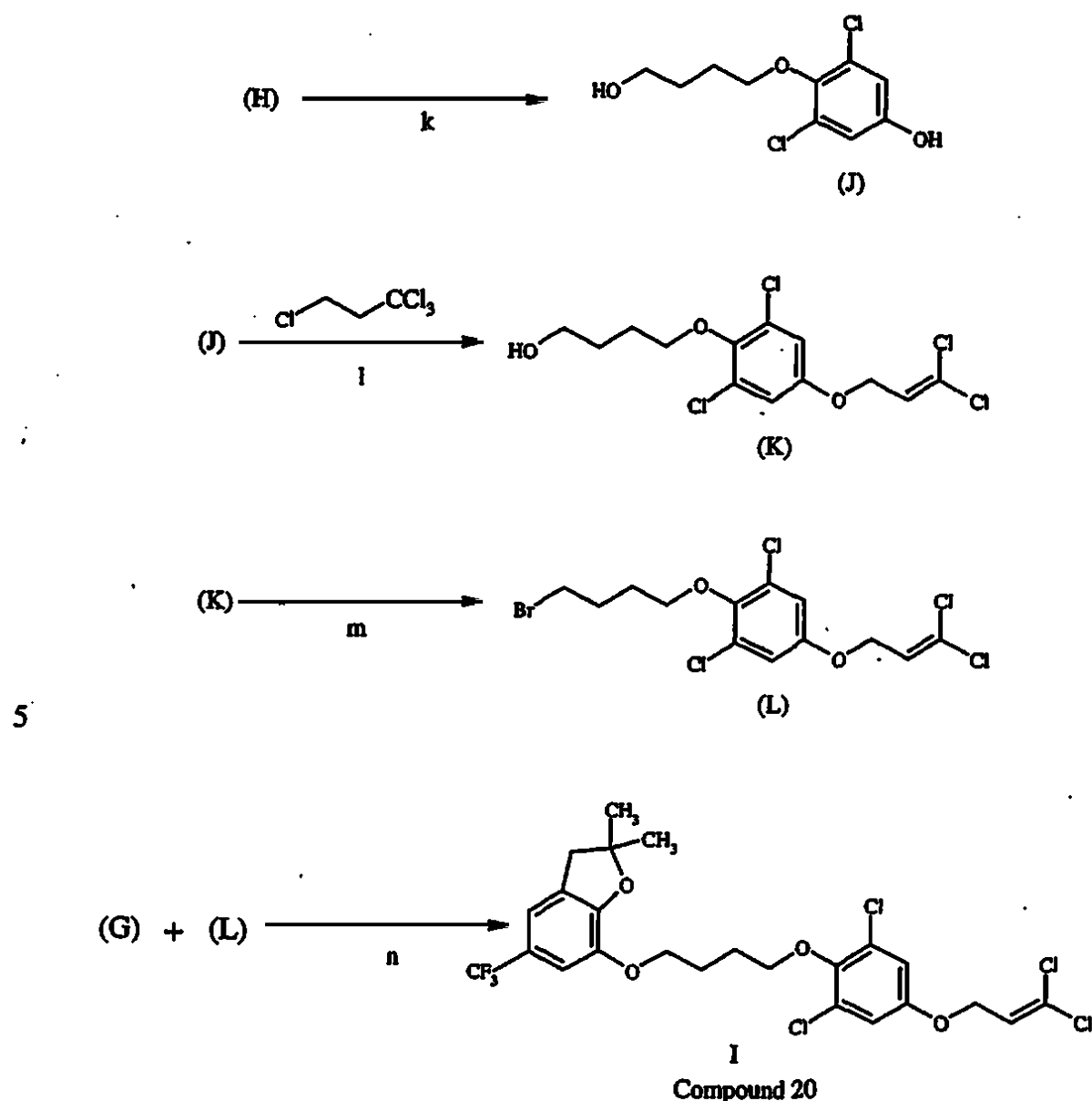


10 e) K₂S₂O₈/CuSO₄/CH₃CN/H₂O

As depicted in Scheme 2, certain compounds of the present invention, i.e., compounds of formula I, may be further reacted to provide additional compounds of formula I. For example, Compound 12 was oxidized with potassium persulfate and copper sulfate pentahydrate, affording the corresponding ketone derivative (Compound 36), where R¹⁰ and R¹¹ are taken together with O to form a carbonyl group. Example 2 set forth below, provides a detailed method to how Compound 36 shown in Scheme 2 was prepared.

Scheme 3 below illustrates a general procedure for synthesizing substituted arylalkene compounds of formula I, where, for example, R¹, R², R⁴, R¹⁰ and R¹¹ are hydrogen; R⁷, R⁸ or R⁹ may be a substituent other than hydrogen, for example R⁸ is trifluoromethyl; R, R³ and R⁵'s are chloro; M is -C(R³²R³³)-, where R³² and R³³ are methyl; q, r, s and u are 1, where R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²² and R²³ are hydrogen, t, v and w are 0; x and y are 1; A, D and E are O, where D is attached to the benzo-fused ring at the position designated as 1; and G is (CH₂)_n where n is 1;

Scheme 3



f) $\text{H}_2/10\% \text{ Pd on C/EtOH}$ g) $\text{I}_2/\text{tert-BuONO}/\text{CH}_3\text{CN}/0^\circ\text{C to RT}$ h) $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CO}_2\text{CH}_3/\text{CuI}/\text{DMF}/80^\circ\text{C}$
 i) $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}/40^\circ\text{C}$ j) $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{DMF}/80^\circ\text{C}$ k) $\text{H}_2/10\% \text{ Pd on C/EtOH}$ l) $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{DMF}/80^\circ\text{C}$
 m) $(\text{Ph})_3\text{P}/\text{CBr}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ n) $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{DMF}/\text{RT}$

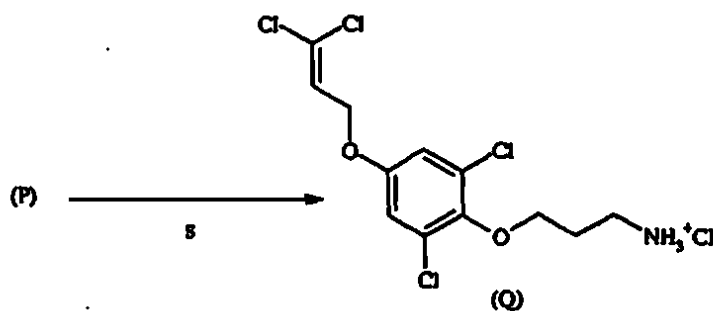
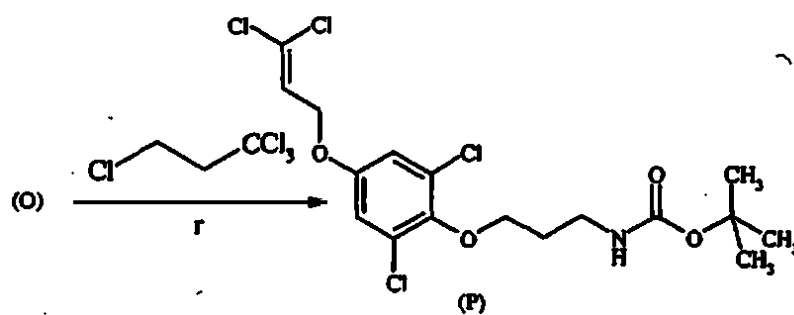
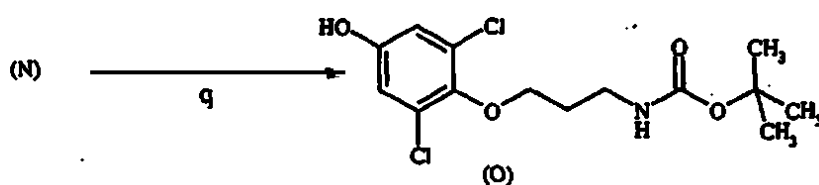
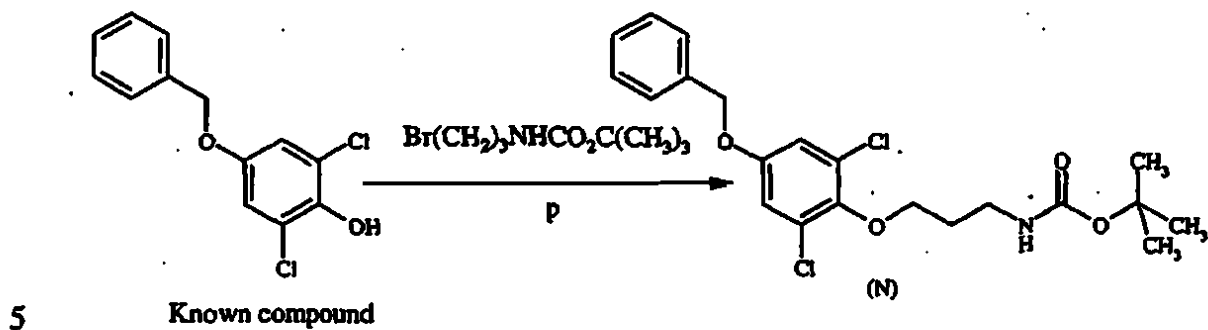
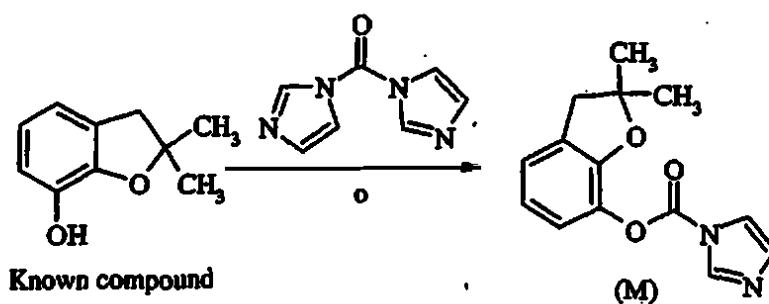
Scheme 3, as depicted, offers an alternate route to the compounds of the present invention different than that route set forth in Scheme 1. The route of Scheme 3 is especially useful for adding a substituent to the benzo-portion of the benzo-fused ring moiety. Accordingly, in a first series of steps, the known compound 2,2-dimethyl-5-nitro-2,3-dihydrobenzo[2,3-b]furan-7-yl acetate was reduced by hydrogenation under catalytic conditions affording the corresponding 5-amino intermediate (D). Intermediate (D) was then treated with *tert*-butyl nitrite, then halogenated with, for example elemental iodine, yielding the corresponding 5-

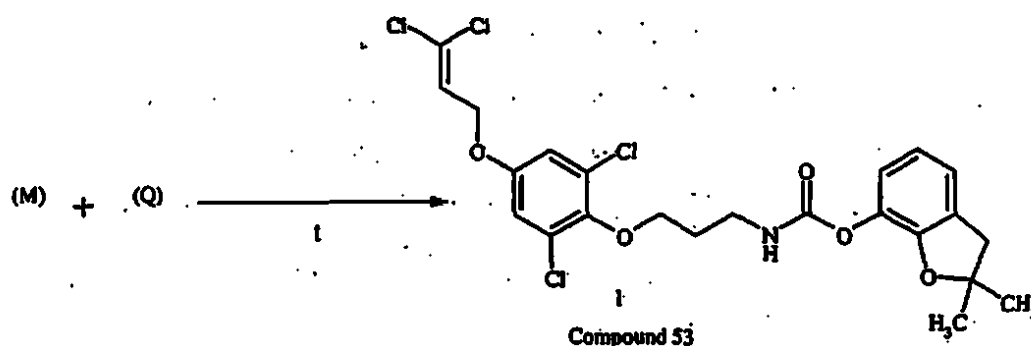
iodo-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[2,3-b]furan-7-yl acetate (E). Intermediate (E) was in turn haloalkylated with 2,2-difluoro-2-fluorosulfonyl acetate and copper iodide, providing the corresponding 2,2-dimethyl-5-(trifluoromethyl)-2,3-dihydrobenzo[2,3-b]furan-7-yl acetate (F), which was in turn de-protected by treating it with strong base, affording the corresponding 2,2-dimethyl-5-(trifluoromethyl)-2,3-dihydrobenzo[2,3-b]furan-7-ol (G).

In a second series of steps, 2,6-dichloro-4-phenylmethoxyphenol (known compound) was reacted under basic conditions with, for example 4-chlorobutan-1-ol, as a means of attaching bridging group B, yielding the corresponding intermediate 4-[2,6-dichloro-4-(phenylmethoxy)phenoxy]butan-1-ol (H). Intermediate (H) was then de-protected by cleavage of the phenylmethyl moiety using hydrogenation under catalytic conditions affording the corresponding phenol intermediate (J), which was in turn reacted with, for example 1,1,1,3-tetrachloropropane under basic conditions, affording the corresponding butanol intermediate (K). Intermediate (K) was then brominated with, for example carbon tetrabromide and triphenylphosphine, providing the corresponding bromobutane intermediate (L). Intermediate (L) was in turn reacted with intermediate (G) under basic conditions, affording a compound of formula I where, for example R⁸ is trifluoromethyl (Compound 20). Example 3 set forth below, provides a detailed method to how Compound 20 shown in Scheme 3 was prepared.

Scheme 4 below illustrates a general procedure for synthesizing substituted arylalkene compounds of formula I where, for example, R¹, R², R⁴, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰ and R¹¹ are hydrogen; R, R³ and R⁵'s are chloro; M is -C(R³²R³³)-, where R³² and R³³ are methyl; q, r s and t are 1, where R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, and R²¹ are hydrogen and L is NHC(=O), u, v and w are 0; x and y are 1; A, D and E are O, where D is attached to the benzo-fused ring at the position designated as 1; and G is (CH₂)_n where n is 1;

Scheme 4





o) $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{RT}$ p) $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{DMF}$ q) $\text{H}_2/10\% \text{ Pd on C}/1:1 \text{ EtOAc}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{RT}$ r) $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{DMF}/\text{RT}-80^\circ\text{C}$
 s) 2N HCl in Et_2O t) $\text{Et}_3\text{N}/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$

Scheme 4, as depicted provides a route to the compounds of the present invention where, *inter alia*, t is 1 and L is, for example a moiety such as $\text{NHC}(=\text{O})$. Accordingly, as a first step 2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[2,3-b]furan-7-yl imidazolecarboxylate (M) was prepared by protecting the hydroxy group of 2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[2,3-b]furan-7-ol by reacting it with 1,1'-carbonyldiimidazole.

In another series of reactions, 2,6-dichloro-4-phenylmethoxyphenol was first reacted with, for example (*tert*-butoxy)-N-(3-bromopropyl)carboxamide under basic conditions, providing N-[3-[2,6-dichloro-4-(phenylmethoxy)phenoxy]propyl](*tert*-butoxy)carboxamide (N). Intermediate (N) was then de-protected by cleavage of the phenylmethyl moiety using hydrogenation under catalytic conditions affording the corresponding phenol intermediate (O), which was in turn reacted with, for example 1,1,1,3-tetrachloropropane under basic conditions, affording the corresponding carboxamide intermediate (P). Cleavage of the *tert*-butoxycarbonyl moiety from intermediate (P) under acidic conditions yielded, for example the amine hydrochloride salt intermediate (Q), which was then reacted with intermediate (M) under basic conditions, affording a compound of formula I where, for example L is $\text{NHC}(=\text{O})$ (Compound 53). Example 4 set forth below, provides a detailed method to how Compound 53 shown in Scheme 4 was prepared.

One skilled in the art will, of course, recognize that the formulation and mode of application of a toxicant may affect the activity of the material in a given application. Thus, for agricultural use the present insecticidal compounds may be

formulated as a granular of relatively large particle size (for example, 8/16 or 4/8 US Mesh), as water-soluble or water-dispersible granules, as powdery dusts, as wettable powders, as emulsifiable concentrates, as aqueous emulsions, as solutions, or as any of other known types of agriculturally-useful formulations, depending on the desired mode of application. It is to be understood that the amounts specified in this specification are intended to be approximate only, as if the word "about" were placed in front of the amounts specified.

These insecticidal compositions may be applied either as water-diluted sprays, or dusts, or granules to the areas in which suppression of insects is desired. These formulations may contain as little as 0.1%, 0.2% or 0.5% to as much as 95% or more by weight of active ingredient.

Dusts are free flowing admixtures of the active ingredient with finely divided solids such as talc, natural clays, kieselguhr, flours such as walnut shell and cottonseed flours, and other organic and inorganic solids which act as dispersants and carriers for the toxicant; these finely divided solids have an average particle size of less than about 50 microns. A typical dust formulation useful herein is one containing 1.0 part or less of the insecticidal compound and 99.0 parts of talc.

Wettable powders, also useful formulations for insecticides, are in the form of finely divided particles that disperse readily in water or other dispersant. The wettable powder is ultimately applied to the locus where insect control is needed either as a dry dust or as an emulsion in water or other liquid. Typical carriers for wettable powders include Fuller's earth, kaolin clays, silicas, and other highly absorbent, readily wet inorganic diluents. Wettable powders normally are prepared to contain about 5-80% of active ingredient, depending on the absorbency of the carrier, and usually also contain a small amount of a wetting, dispersing or emulsifying agent to facilitate dispersion. For example, a useful wettable powder formulation contains 80.0 parts of the insecticidal compound, 17.9 parts of Palmetto clay, and 1.0 part of sodium lignosulfonate and 0.3 part of sulfonated aliphatic polyester as wetting agents. Additional wetting agent and/or oil will frequently be added to a tank mix for to facilitate dispersion on the foliage of the plant.

Other useful formulations for insecticidal applications are emulsifiable concentrates (ECs) which are homogeneous liquid compositions dispersible in water or other dispersant, and may consist entirely of the insecticidal compound and a

liquid or solid emulsifying agent, or may also contain a liquid carrier, such as xylene, heavy aromatic naphthas, isphorone, or other non-volatile organic solvents. For insecticidal application these concentrates are dispersed in water or other liquid carrier and normally applied as a spray to the area to be treated. The percentage by weight of the essential active ingredient may vary according to the manner in which the composition is to be applied, but in general comprises 0.5 to 95% of active ingredient by weight of the insecticidal composition.

Flowable formulations are similar to ECs, except that the active ingredient is suspended in a liquid carrier, generally water. Flowables, like ECs, may include a small amount of a surfactant, and will typically contain active ingredients in the range of 0.5 to 95%, frequently from 10 to 50%, by weight of the composition. For application, flowables may be diluted in water or other liquid vehicle, and are normally applied as a spray to the area to be treated.

Typical wetting, dispersing or emulsifying agents used in agricultural formulations include, but are not limited to, the alkyl and alkylaryl sulfonates and sulfates and their sodium salts; alkylaryl polyether alcohols; sulfated higher alcohols; polyethylene oxides; sulfonated animal and vegetable oils; sulfonated petroleum oils; fatty acid esters of polyhydric alcohols and the ethylene oxide addition products of such esters; and the addition product of long-chain mercaptans and ethylene oxide. Many other types of useful surface-active agents are available in commerce. Surface-active agents, when used, normally comprise 1 to 15% by weight of the composition.

Other useful formulations include suspensions of the active ingredient in a relatively non-volatile solvent such as water, corn oil, kerosene, propylene glycol, or other suitable solvents.

Still other useful formulations for insecticidal applications include simple solutions of the active ingredient in a solvent in which it is completely soluble at the desired concentration, such as acetone, alkylated naphthalenes, xylene, or other organic solvents. Granular formulations, wherein the toxicant is carried on relative coarse particles, are of particular utility for aerial distribution or for penetration of cover crop canopy. Pressurized sprays, typically aerosols wherein the active ingredient is dispersed in finely divided form as a result of vaporization of a low-boiling dispersant solvent carrier may also be used. Water-soluble or water-

dispersible granules are free flowing, non-dusty, and readily water-soluble or water-miscible. In use by the farmer on the field, the granular formulations, emulsifiable concentrates, flowable concentrates, aqueous emulsions, solutions, etc., may be diluted with water to give a concentration of active ingredient in the range of say
5 0.1% or 0.2% to 1.5% or 2%.

The active insecticidal compounds of this invention may be formulated and/or applied with one or more second compounds. Such combinations may provide certain advantages, such as, without limitation, exhibiting synergistic effects for greater control of insect pests, reducing rates of application of insecticide thereby
10 minimizing any impact to the environment and to worker safety, controlling a broader spectrum of insect pests, safening of crop plants to phytotoxicity, and improving tolerance by non-pest species, such as mammals and fish.

Second compounds include, without limitation, other pesticides, plant growth regulators, fertilizers, soil conditioners, or other agricultural chemicals. In
15 applying an active compound of this invention, whether formulated alone or with other agricultural chemicals, an effective amount and concentration of the active compound is of course employed; the amount may vary in the range of, e.g. about 0.001 to about 3 kg/ha, preferably about 0.03 to about 1 kg/ha. For field use, where there are losses of insecticide, higher application rates (e.g., four times the rates
20 mentioned above) may be employed.

When the active insecticidal compounds of the present invention are used in combination with one or more of second compounds, e.g., with other pesticides such as herbicides, the herbicides include, without limitation, for example: N-(phosphonomethyl)glycine ("glyphosate"); aryloxyalkanoic acids such as (2,4-
25 dichlorophenoxy)acetic acid ("2,4-D"), (4-chloro-2-methylphenoxy)acetic acid ("MCPA"), (+/-)-2-(4chloro-2-methylphenoxy)propanoic acid ("MCPP"); ureas such as N,N-dimethyl-N'-[4-(1-methylethyl)phenyl]urea ("isoproturon"); imidazolinones such as 2-[4,5-dihydro-4-methyl-4-(1-methylethyl)-5-oxo-1H-imidazol-2-yl]-3-pyridinecarboxylic acid ("imazapyr"), a reaction product
30 comprising (+/-)-2-[4,5-dihydro-4-methyl-4-(1-methylethyl)-5-oxo-1H-imidazol-2-yl]-4-methylbenzoic acid and (+/-)-2-[4,5-dihydro-4-methyl-4-(1-methylethyl)-5-oxo-1H-imidazol-2-yl]-5-methylbenzoic acid ("imazamethabenz"), (+/-)-2-[4,5-dihydro-4-methyl-4-(1-methylethyl)-5-oxo-1H-imidazol-2-yl]-5-ethyl-3-

pyridinecarboxylic acid ("imazethapyr"), and (+/-)-2-[4,5-dihydro-4-methyl-4-(1-methylethyl)-5-oxo-1H-imidazol-2-yl]-3-quinolinecarboxylic acid ("imazaquin"); diphenyl ethers such as 5-[2-chloro-4-(trifluoromethyl)phenoxy]-2-nitrobenzoic acid ("acifluorfen"), methyl 5-(2,4-dichlorophenoxy)-2-nitrobenzoate ("bifenox"), and 5-[2-chloro-4-(trifluoromethyl)phenoxy]-N-(methylsulfonyl)-2-nitrobenzamide ("fomasafen"); hydroxybenzonitriles such as 4-hydroxy-3,5-diiodobenzonitrile ("ioxynil") and 3,5-dibromo-4-hydroxybenzonitrile ("bromoxynil"); sulfonylureas such as 2-[[[(4-chloro-6-methoxy-2-pyrimidinyl)amino]carbonyl]amino]sulfonyl]benzoic acid ("chlorimuron"), 2-chloro-N-[[[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)amino]carbonyl]benzenesulfonamide (achlorsulfuron"), 2-[[[(4,6-dimethoxy-2-pyrimidinyl)amino]carbonyl]amino]sulfonyl]methyl]benzoic acid ("bensulfuron"), 2-[[[(4,6-dimethoxy-2-pyrimidinyl)amino]carbonyl]amino]sulfonyl]-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxylic acid ("pyrazosulfuron"), 3-[[[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)amino]carbonyl]amino]sulfonyl]-2-thiophenecarboxylic acid ("thifensulfuron"), and 2-(2-chloroethoxy)-N[[[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)amino]carbonyl]benzenesulfonamide ("triasulfuron"); 2-(4-aryloxyphenoxy)alkanoic acids such as (+/-)-2[4-[(6-chloro-2-benzoxazolyl)oxy]phenoxy]propanoic acid ("fenoxaprop"), (+/-)-2-[4-[[5-(trifluoromethyl)-2-pyridinyl]oxy]phenoxy]propanoic acid ("fluazifop"), (+/-)-2-[4-(6-chloro-2-quinoxalyl)oxy]phenoxy]propanoic acid ("quizalofop"), and (+/-)-2-[(2,4-dichlorophenoxy)phenoxy]propanoic acid ("diclofop"); benzothiadiazinones such as 3-(1-methylethyl)-1H-1,2,3-benzothiadiazin-4(3H)-one-2,2-dioxide ("bentazone"); 2-chloroacetanilides such as N-(butoxymethyl)-2-chloro-N-(2,6-diethylphenyl)acetamide ("butachlor"), 2-chloro-N-(2-ethyl-6-methylphenyl)-N-(2-methoxy-1-methylethyl)acetamide ("metolachlor"), 2-chloro-N-(ethoxymethyl)-N-(2-ethyl-6-methylphenyl)acetamide ("acetochlor"), and (RS)-2-chloro-N-(2,4-dimethyl-3-thienyl)-N-(2-methoxy-1-methylethyl)acetamide ("dimethenamide"); arenecarboxylic acids such as 3,6-dichloro-2-methoxybenzoic acid ("dicamba"); pyridyloxyacetic acids such as [(4-amino-3,5-dichloro-6-fluoro-2-pyridinyl)oxy]acetic acid ("fluroxypyr"), and other herbicides.

When the active insecticidal compounds of the present invention are used in combination with one or more of second compounds, e.g., with other pesticides such

as other insecticides, the other insecticides include, for example: organophosphate insecticides, such as chlorpyrifos, diazinon, dimethoate, malathion, parathion-methyl, and terbufos; pyrethroid insecticides, such as fenvalerate, deltamethrin, fenpropathrin, cyfluthrin, flucythrinate, *alpha*-cypermethrin, bifenthrin, 5 cypermethrin, resolved cyhalothrin, etofenprox, esfenvalerate, tralomehtrin, tefluthrin, cycloprothrin, betacyfluthrin, and acrinathrin; carbamate insecticides, such as aldecarb, carbaryl, carbofuran, and methomyl; organochlorine insecticides, such as endosulfan, endrin, heptachlor, and lindane; benzoylurea insecticides, such as diflubenuron, triflumuron, teflubenzuron, chlorfluazuron, flucycloxuron, 10 hexaflumuron, flufenoxuron, and lufenuron; and other insecticides, such as amitraz, clofentezine, fenpyroximate, hexythiazox, spinosad, and imidacloprid.

When the active insecticidal compounds of the present invention are used in combination with one or more of second compounds, e.g., with other pesticides such as fungicides, the fungicides include, for example: benzimidazole fungicides, such 15 as benomyl, carbendazim, thiabendazole, and thiophanate-methyl; 1,2,4-triazole fungicides, such as epoxyconazole, cyproconazole, flusilazole, flutriafol, propiconazole, tebuconazole, triadimefon, and triadimenol; substituted anilide fungicides, such as metalaxyl, oxadixyl, procymidone, and vinclozolin; organophosphorus fungicides, such as fosetyl, iprobenfos, pyrazophos, edifenphos, 20 and tolclofos-methyl; morpholine fungicides, such as fenpropimorph, tridemorph, and dodemorph; other systemic fungicides, such as fenarimol, imazalil, prochloraz, tricyclazole, and triforine; dithiocarbamate fungicides, such as mancozeb, maneb, propineb, zineb, and ziram; non-systemic fungicides, such as chlorothalonil, dichlofluanid, dithianon, and iprodione, captan, dinocap, dodine, fluazinam, 25 gluazatine, PCNB, pencycuron, quintozone, tricylamide, and validamycin; inorganic fungicides, such as copper and sulphur products, and other fungicides.

When the active insecticidal compounds of the present invention are used in combination with one or more of second compounds, e.g., with other pesticides such as nematicides, the nematicides include, for example: carbofuran, carbosulfan, 30 turbufos, aldicarb, ethoprop, fenamphos, oxamyl, isazofos, cadusafos, and other nematicides.

When the active insecticidal compounds of the present invention are used in combination with one or more of second compounds, e.g., with other materials such

as plant growth regulators, the plant growth regulators include, for example: maleic hydrazide, chlormequat, ethephon, gibberellin, mepiquat, thidiazon, inabenfide, triaphenthenol, paclobutrazol, uniconazole, DCPA, prohexadione, trinexapac-ethyl, and other plant growth regulators.

5 Soil conditioners are materials which, when added to the soil, promote a variety of benefits for the efficacious growth of plants. Soil conditioners are used to reduce soil compaction, promote and increase effectiveness of drainage, improve soil permeability, promote optimum plant nutrient content in the soil, and promote better pesticide and fertilizer incorporation. When the active insecticidal compounds
10 of the present invention are used in combination with one or more of second compounds, e.g., with other materials such as soil conditioners, the soil conditioners include organic matter, such as humus, which promotes retention of cation plant nutrients in the soil; mixtures of cation nutrients, such as calcium, magnesium, potash, sodium, and hydrogen complexes; or microorganism compositions which
15 promote conditions in the soil favorable to plant growth. Such microorganism compositions include, for example, *bacillus*, *pseudomonas*, *azotobacter*, *azospirillum*, *rhizobium*, and soil-borne *cyanobacteria*.

Fertilizers are plant food supplements, which commonly contain nitrogen, phosphorus, and potassium. When the active insecticidal compounds of the present
20 invention are used in combination with one or more of second compounds, e.g., with other materials such as fertilizers, the fertilizers include nitrogen fertilizers, such as ammonium sulfate, ammonium nitrate, and bone meal; phosphate fertilizers, such as superphosphate, triple superphosphate, ammonium sulfate, and diammonium sulfate; and potassium fertilizers, such as muriate of potash, potassium sulfate, and
25 potassium nitrate, and other fertilizers.

The following examples further illustrate the present invention, but, of course, should not be construed as in any way limiting its scope. The examples are organized to present protocols for the synthesis of the compounds of formula I of the present invention, set forth a list of such synthesized species, and set forth certain
30 biological data indicating the efficacy of such compounds.

Example 1

This example illustrates the preparation of 5-(3,3-Dichloroprop-2-enyloxy)-2-[4-(2,2-dimethyl(2,3-dihydrobenzo[2,3-b]furan-7-yloxy))butoxy]-1,3-dichlorobenzene (Compound 12 in table below)

5

Step A Synthesis of 1,3-Dichloro-2-(4-chlorobutoxy)-5-(phenylmethoxy)benzene as an Intermediate

A stirred solution of 7.5 grams (0.028 mole) of 2,6-dichloro-4-phenylmethoxyphenol (known compound) and 3 mL (0.030 mole) of 1-bromo-4-chlorobutane in 225 mL of DMF was cooled in an ice bath, and 5.8 grams (0.042 mole) of potassium carbonate was added. Upon completion of addition, the reaction mixture was allowed to warm to ambient temperature as it stirred for about 18 hours. The reaction mixture was then poured into 1000 mL of an aqueous solution saturated with sodium chloride. The mixture was extracted with four 150 mL portions of diethyl ether, and the combined extracts were washed with 50 mL of water. The organic layer was dried with sodium sulfate, filtered, and concentrated under reduced pressure to a residue. The residue was purified with column chromatography on silica gel using 1:3 methylene chloride:hexane as an eluant. The appropriate fractions were combined and concentrated under reduced pressure, yielding 6.7 grams of the subject compound. The NMR spectrum was consistent with the proposed structure.

Step B Synthesis of 2-[4-(2,2-dimethyl(2,3-dihydrobenzo[2,3-b]furan-7-yloxy))butoxy]-1,3-dichloro-5-(phenylmethoxy)benzene as an Intermediate

25

A stirred solution of 1.0 gram (0.0028 mole) of 1,3-dichloro-2-(4-chlorobutoxy)-5-(phenylmethoxy)benzene, 0.6 gram (0.0034 mole) of 2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[b]furan-7-ol (known compound), and 0.6 gram (0.0043 mole) of potassium carbonate in 25 mL of DMF was heated at 80 °C for about 18 hours. After this time, the reaction mixture was cooled and 50 mL of water was added. The mixture was then extracted with three 25 mL portions of diethyl ether. The combined extracts were washed with 25 mL of an aqueous solution saturated with sodium chloride. The organic layer was dried with sodium sulfate, filtered, and concentrated under reduced pressure to a residue. The residue was purified with column chromatography on silica gel using mixtures of 1:3 methylene chloride:hexane and 1:1 methylene chloride:hexane as eluants. The appropriate

35

fractions were combined and concentrated under reduced pressure, yielding 0.87 gram of the subject compound. The NMR spectrum was consistent with the proposed structure.

5 Step C Synthesis of 4-[4-(2,2-dimethyl(2,3-dihydrobenzo[2,3-b]furan-7-yloxy))butoxy]-3,5-dichlorophenol as an Intermediate

 A mixture of 0.67 gram (0.0014 mole) of, 2-[4-(2,2-dimethyl(2,3-dihydrobenzo[2,3-b]furan-7-yloxy))butoxy]-1,3-dichloro-5-(phenylmethoxy)benzene and 0.01 gram (catalyst) of 10% palladium on carbon in 10 75 mL of methanol was subjected to hydrogenation conditions using a Parr Hydrogenator, yielding 0.55 gram of the subject compound. The NMR spectrum was consistent with the proposed structure.

 Step D Synthesis of Compound 12

15 A stirred solution of 0.44 gram (0.0011 mole) of 4-[4-(2,2-dimethyl(2,3-dihydrobenzo[2,3-b]furan-7-yloxy))butoxy]-3,5-dichlorophenol, 0.3 gram (0.0015 mole) of 1,1,1,3-tetrachloropropane, and 0.3 gram (0.0022 mole) of potassium carbonate in 25 mL of DMF was heated at 80 °C for about 18 hours. After this time, the reaction mixture was cooled, and then it was poured into 50 mL of water. The 20 mixture was saturated with solid sodium chloride and extracted with three 25 mL portions of diethyl ether. The combined extracts were washed with 25 mL of water and dried with sodium sulfate. The mixture was filtered, and the filtrate was concentrated under reduced pressure to a residue. The residue was purified with column chromatography on silica gel using 1:1 methylene chloride:hexane as an 25 eluant. The appropriate fractions were combined and concentrated under reduced pressure, yielding 0.39 gram of compound 15. The NMR spectrum was consistent with the proposed structure.

 Example 2

30 This example illustrates the preparation of 7-[4-[4-(3,3-dichloroprop-2-enyloxy)-2,6-dichlorophenoxy]butoxy]2,2-dimethyl-2-hydrobenzo[b]furan-3-one (Compound 36 in table below)

 A mixture of 0.20 gram (0.0004 mole) of Compound 12 (Prepared in Example 1), 0.26 gram (0.0010 mole) of potassium persulfate, and 0.10 gram 35 (0.0004 mole) of copper sulfate pentasulfate in 15 mL of acetonitrile and 15 mL of

water was stirred at 80 °C during a one hour period. After this time the reaction mixture was allowed to cool to ambient temperature, then it was extracted with two 15 mL portions of diethyl ether. The combined extracts were washed with one 15 mL portion of water, dried with sodium sulfate and filtered. The filtrate was concentrated under reduced pressure to a residual semi-solid. The semi-solid was purified with column chromatography on silica gel using methylene chloride as an eluant. The appropriate fractions were combined and concentrated under reduced pressure, yielding 0.03 gram of compound 36. The NMR spectrum was consistent with the proposed structure.

10

Example 3

This example illustrates the preparation of 5-(3,3-dichloroprop-2-enyloxy)-2-{4-[2,2-dimethyl-5-(trifluoromethyl)(2,3-dihydrobenzo[2,3-b]furan-7-yloxy)]-butoxy} 1,3-dichlorobenzene (Compound 20 in table below)

15

Step A Synthesis of 5-amino-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[2,3-b]furan-7-yl acetate as an Intermediate

A mixture of 3.5 grams (0.014 mole) of 2,2-dimethyl-5-nitro-2,3-dihydrobenzo[2,3-b]furan-7-yl acetate (known compound) and a catalytic amount of 10% palladium on carbon in 125 mL of ethanol was subjected to hydrogenation conditions using a Parr Hydrogenator. Upon completion of the uptake of the theoretical amount of hydrogen, the reaction mixture was filtered and concentrated under reduced pressure to a residue. The residue was purified with column chromatography on silica gel using methylene chloride, followed by 5% methanol in methylene chloride as eluants. The appropriate fractions were combined and concentrated under reduced pressure, yielding 2.7 grams of the subject compound. The NMR spectrum was consistent with the proposed structure.

20

Step B Synthesis of 5-iodo-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[2,3-b]furan-7-yl acetate as an Intermediate

A stirred solution of 1.0 gram (0.0045 mole) of 5-amino-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[2,3-b]furan-7-yl acetate in 40 mL of acetonitrile was cooled in an ice-bath and 0.55 mL (0.0045 mole) of *tert*-butyl nitrite was added. Upon completion of addition, the reaction mixture was stirred for an additional 15 minutes with continued cooling. After this time 1.2 grams (0.0045 mole) of iodine was added in two portions during a five-minute period. Upon completion of addition, the reaction

30

mixture was stirred for an additional one hour with continued cooling, allowed to warm to ambient temperature where it stirred for three hours, and then it was warmed to reflux where it stirred for 30 minutes. After this time the reaction mixture was cooled and poured into 50 mL of aqueous 10% hydrochloric acid and the mixture was extracted with two 25 mL portions of methylene chloride. The combined extracts were washed with one 25 mL portion of an aqueous solution saturated with sodium chloride, dried with sodium sulfate, and filtered. The filtrate was concentrated under reduced pressure to a residue. The residue was purified with column chromatography on silica gel using methylene chloride as an eluant. The appropriate fractions were combined and concentrated under reduced pressure, yielding 0.78 gram of the subject compound. The NMR spectrum was consistent with the proposed structure. The reaction was repeated to obtain additional intermediate.

15 Step C Synthesis of 2,2-dimethyl-5-(trifluoromethyl)-2,3-dihydro[2,3-b]furan-7-yl acetate as an Intermediate

A stirred mixture of 1.2 grams (0.0037 mole) of 5-iodo-2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[2,3-b]furan-7-yl acetate, 1.5 grams (0.0074 mole) of methyl 2,2-difluoro-2-fluorosulfonyl acetate and 0.2 gram (0.001 mole) of copper iodide in 50 mL of DMF was heated at 80 °C during a six-hour period. A GC analysis of the reaction mixture after this time indicated that the reaction was about 70% complete. An additional 0.5 gram of methyl 2,2-difluoro-2-fluorosulfonyl acetate and 0.1 gram of copper iodide were added to the reaction mixture, and the heating at 80 °C was continued for an additional 18 hour period. The reaction mixture was allowed to cool to ambient temperature and then it was poured into 75 mL of water and extracted with three 25 mL portions of diethyl ether. The combined extracts were washed with two 25 mL portions of water, dried with sodium sulfate, and filtered. The filtrate was concentrated under reduced pressure to a residue. The residue was purified with column chromatography on silica gel using a mixture of 1:1 methylene chloride and hexane as an eluant. The appropriate fractions were combined and concentrated under reduced pressure, yielding 0.60 gram of the subject compound. The NMR spectrum was consistent with the proposed structure.

Step D Synthesis of 2,2-dimethyl-5-(trifluoromethyl)-2,3-dihydro[2,3-b]furan-7-ol as an Intermediate

A solution of 0.6 gram (0.0022 mole) of 2,2-dimethyl-5-(trifluoromethyl)-2,3-dihydro[2,3-b]furan-7-yl acetate in 5 mL of methanol was stirred and a solution of 0.9 gram (0.0220 mole) of sodium hydroxide in 15 mL of water was added. Upon completion of addition the reaction mixture was warmed to 40 °C where it stirred for two hours. After this time the reaction mixture was allowed to cool to ambient temperature as it stirred during an 18 hour period. The reaction mixture was then acidified to a pH of 6 using concentrated hydrochloric acid and then it was extracted with three 25 mL portions of diethyl ether. The combined extracts were washed with one 25 mL portion of water, dried with sodium sulfate, and filtered. The filtrate was concentrated under reduced pressure, yielding 0.4 gram of the subject compound. The NMR spectrum was consistent with the proposed structure.

Step E Synthesis of 4-[2,6-dichloro-4-(phenylmethoxy)phenoxy]butan-1-ol as an Intermediate

A solution of 33.9 grams (0.126 mole) of 2,6-dichloro-4-phenylmethoxyphenol (known compound), 16.4 grams (0.151 mole) of 4-chlorobutan-1-ol and 20.9 grams (0.151 mole) of potassium carbonate in 300 mL of DMF was warmed to 80 °C where it stirred during an 18 hour period. After this time the reaction mixture was concentrated under reduced pressure to a residue. Water was added to the residue and the mixture was extracted with ethyl acetate. The extract was washed with water and then with an aqueous solution saturated with sodium chloride. The organic layer was dried with magnesium sulfate and filtered, and the filtrate was concentrated under reduced pressure to a residue. The residue was purified with column chromatography on silica gel using a mixture of 1:1 ethyl acetate and hexane as an eluant. The appropriate fractions were combined and concentrated under reduced pressure, yielding 12.2 grams of the subject compound. The NMR spectrum was consistent with the proposed structure.

30

Step F Synthesis of 3,5-dichloro-4-(4-hydroxybutoxy)phenol as an Intermediate

This compound was prepared in a manner analogous to that of Step A of this example, using 12.2 grams (0.036 mole) of 4-[2,6-dichloro-4-(phenylmethoxy)phenoxy]butan-1-ol and 0.5 gram (catalyst) of 10% palladium on

35

carbon and a theoretical amount of hydrogen gas in a Parr Hydrogenator. The yield of the subject compound was 9.3 grams. The NMR spectrum was consistent with the proposed structure.

5 Step G Synthesis of 4-[4-(3,3-dichloroprop-2-enyloxy)-2,6-dichlorophenoxy]butan-1-ol as an Intermediate

This compound was prepared in a manner analogous to that of Step D of Example 1, using 9.3 grams (0.036 mole) of 3,5-dichloro-4-(4-hydroxybutoxy)phenol, 7.7 grams (0.042 mole) of 1,1,1,3-tetrachloropropane and 10 11.7 grams (0.080 mole) of potassium carbonate in 300 mL of DMF. The crude product was purified with column chromatography on silica gel using mixtures of 1:4 and 1:1 ethyl acetate and hexane as eluants. The appropriate fractions were combined and concentrated under reduced pressure, yielding 8.0 grams of the subject compound. The NMR spectrum was consistent with the proposed structure.

15

Step H Synthesis of 1-[4-(3,3-dichloroprop-2-enyloxy)-2,6-dichlorophenoxy]-4-bromobutane as an Intermediate

A stirred solution of 7.3 grams (0.020 mole) of 4-[4-(3,3-dichloroprop-2-enyloxy)-2,6-dichlorophenoxy]butan-1-ol in 400 mL of methylene chloride was 20 cooled in an ice bath and, in turn, 5.5 grams (0.021 mole) of triphenylphosphine and 6.9 grams (0.021 mole) of carbon tetrabromide were added. Upon completion of addition the reaction mixture was stirred with continued cooling for one hour, then it was allowed to warm to ambient temperature where it stirred during an 18-hour period. After this time the reaction mixture was concentrated under reduced 25 pressure to a residue. The residue was purified with column chromatography on silica gel using hexane and a mixture of 1:1 methylene chloride and heptane as an eluant. The appropriate fractions were combined and concentrated under reduced pressure, yielding 12.2 grams of the subject compound. The NMR spectrum was consistent with the proposed structure.

30

Step I Synthesis of Compound 20

Under a nitrogen atmosphere, a solution of 0.18 gram (0.0004) mole of 1-[4-(3,3-dichloroprop-2-enyloxy)-2,6-dichlorophenoxy]-4-bromobutane, 0.10 gram (0.0004 mole) of 2,2-dimethyl-5-(trifluoromethyl)-2,3-dihydro[2,3-b]furan-7-ol 35 (prepared in Step D of this example) and 0.09 gram (0.0007 mole) of potassium

carbonate in 15 mL of DMF was stirred at ambient temperature during an 18-hour period. After this time the reaction mixture was stirred with 25 mL of water and was saturated with solid sodium chloride. The mixture was then extracted with two 25 mL portions of diethyl ether; and the combined extracts were washed with one 25 mL portion of water, dried with sodium sulfate, filtered and concentrated under reduced pressure to a residue. The residue was purified with column chromatography on silica gel using hexane and a mixture of 1:1 methylene chloride and hexane as eluants. The appropriate fractions were combined and concentrated under reduced pressure, yielding 0.19 gram of compound 20. The NMR spectrum was consistent with the proposed structure.

Example 4

This example illustrates the preparation of N-{3-[4-(3,3-dichloroprop-2-enyloxy)-2,6-dichlorophenoxy]propyl}(2,2-dimethyl(2,3-dihydrobenzo[2,3-b]furan-7-yloxy))-carboxamide (Compound 53 in table below)

Step A Synthesis of 2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[2,3-b]benzofuran-7-yl imidazolecarboxylate as an Intermediate

A solution of 1.64 grams (0.010 mole) of 2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[b]furan-7-ol (known compound) in 30 mL of methylene chloride was stirred, and 1.62 grams (0.010 mole) of 1,1'-carbonyldiimidazole was added in one portion. Upon completion of addition the reaction mixture was stirred at ambient temperature for 20 minutes. After this time the reaction mixture was concentrated under reduced pressure to a residue. The residue was dissolved in a mixture of 1:1 methylene chloride and hexanes and purified by column chromatography on silica gel using a mixture of 7:4 hexane and ethyl acetate as an eluant. The appropriate fractions were combined and concentrated under reduced pressure, yielding 1.96 grams of the subject compound. The NMR spectrum was consistent with the proposed structure.

30

Step B Synthesis of N-{3-[2,6-dichloro-4-(phenylmethoxy)phenoxy]propyl}(tert.-butoxy)carboxamide as an Intermediate

A solution of 2.69 grams (0.010 mole) of 2,6-dichloro-4-phenylmethoxyphenol (known compound), 2.38 grams (0.010 mole) of (tert.-butoxy)-N-(3-bromopropyl)carboxamide (commercially available) and 1.52 grams

(0.011 mole) of potassium carbonate in 40 mL of DMF was stirred at ambient temperature during a four-day period. After this time the reaction mixture was shaken in diethyl ether and water, and the separated organic layer was washed with one portion of water and with one portion of an aqueous solution saturated with sodium chloride. The organic layer was dried with sodium sulfate and filtered. The filtrate was concentrated under reduced pressure, yielding 4.15 grams of the subject compound.

10 Step C Synthesis of N-[3-(2,6-dichloro-4-hydroxyphenoxy)propyl](*tert*-butoxy)carboxamide as an Intermediate

This compound was prepared in a manner analogous to that of Step A of Example 3, using 4.1 grams (0.0096 mole) of N-[3-[2,6-dichloro-4-(phenylmethoxy)phenoxy]propyl](*tert*-butoxy)carboxamide, a catalytic amount of 10% palladium on carbon and a theoretical amount of hydrogen gas in 60 mL of 1:1 ethanol and ethyl acetate in a Parr Hydrogenator. The yield of the subject compound was 3.5 grams.

20 Step D Synthesis of N-[3-[4-(3,3-dichloroprop-2-enyloxy)-2,6-dichlorophenoxy]propyl](*tert*-butoxy)carboxamide as an Intermediate

This compound was prepared in a manner analogous to that of Step D of Example 1, using 3.5 grams (0.0104 mole) of N-[3-(2,6-dichloro-4-hydroxyphenoxy)propyl](*tert*-butoxy)carboxamide, 2.3 grams (0.0125 mole) of 1,1,1,3-tetrachloropropane and 3.4 grams (0.0250 mole) of potassium carbonate in DMF. The crude product was purified with column chromatography on silica gel using a mixture of 1:3 hexane and methylene chloride as an eluant. The appropriate fractions were combined and concentrated under reduced pressure, yielding 2.6 grams of the subject compound. The NMR spectrum was consistent with the proposed structure.

30 Step E Synthesis of 3-[4-(3,3-dichloroprop-2-enyloxy)-2,6-dichlorophenoxy]propylamine hydrochloride as an Intermediate

A stirred solution of 2.6 grams (0.0058 mole) of N-[3-[4-(3,3-dichloroprop-2-enyloxy)-2,6-dichlorophenoxy]propyl](*tert*-butoxy)carboxamide in 10 mL of anhydrous diethyl ether was cooled to 0 °C and a 2N solution of hydrogen chloride

in diethyl ether was added via a syringe. Upon completion of addition the reaction mixture was allowed to warm to ambient temperature where it stirred during an 18-hour period. A resultant solid precipitate was collected by filtration, yielding when dried, 1.25 grams of the subject compound. The filtrate was taken up in hexanes and allowed to stand during an 18-hour period, during which time a second crop of the subject compound precipitated from the filtrate. The precipitate was collected by filtration and dried, yielding an additional 0.83 gram of the subject compound.

Step F Synthesis of Compound 53

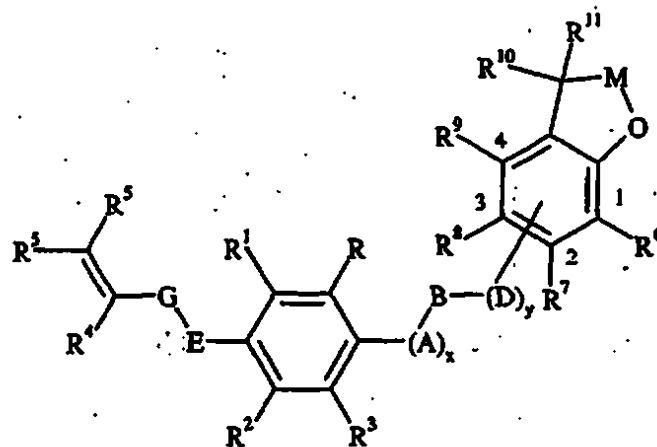
- 10 A. solution of 82 milligrams (0.318 mmole) of 2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzo[2,3-b]benzofuran-7-yl imidazolecarboxylate (prepared in Step A of this example), 100 milligrams (0.262 mmole) of 3-[4-(3,3-dichloroprop-2-enyloxy)-2,6-dichlorophenoxy]propylamine hydrochloride and 73 microliters (0.524 mmole) of triethylamine in five mL of methylene chloride was stirred at ambient temperature during an 18-hour period. After this time TLC analysis of the reaction mixture indicated that no reaction had taken place. The reaction mixture was concentrated under reduced pressure to remove the methylene chloride, and five mL of acetonitrile was added. The reaction mixture was then heated at reflux during an 18-hour period after which time TLC analysis indicated that the reaction had taken place, albeit incomplete. The reaction mixture was then concentrated under reduced pressure to a residue. The residue was dissolved in a mixture of 1:1 dichloromethane and hexanes and purified by column chromatography on silica gel using a mixture of 4:1 hexane and ethyl acetate as an eluant. The appropriate fractions were combined and concentrated under reduced pressure, yielding 45 milligrams of compound 53.
- 25 The NMR spectrum was consistent with the proposed structure.

- 30 It is well known to one of ordinary skill in the art that compounds like the compounds of formula I of the present invention can contain optically active and racemic forms. It is also well known in the art that compounds like the compounds of formula I may contain stereoisomeric forms, tautomeric forms and/or exhibit polymorphism. It is to be understood that the present invention encompasses any racemic, optically active, polymorphic, tautomeric, or stereoisomeric form, or mixtures thereof. It should be noted that it is well known in the art how to prepare

optically active forms, for example by resolution of a racemic mixture, or by synthesis from optically active intermediates.

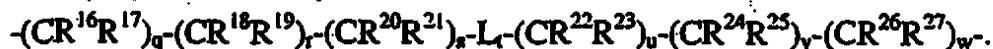
The following table sets forth examples of compounds of formula I:

Table 1
Insecticidal (dihalopropenyl) phenylalkyl substituted dihydrobenzofuran and dihydrobenzopyran derivatives

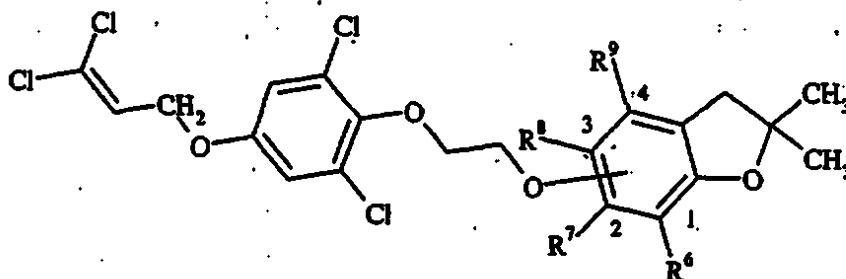


I

where B is a bridging group of the formula:



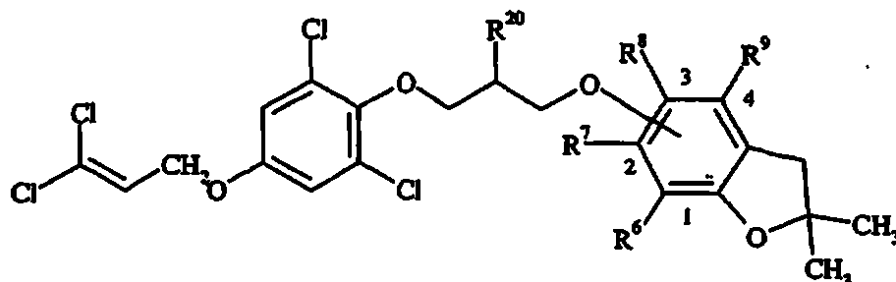
- 15 where R^1, R^2, R^4, R^{10} and R^{11} are hydrogen; R, R^3 and R^5 's are chloro; M is $-C(R^{32}R^{33})-$, where R^{32} and R^{33} are methyl; q and r are 1, where R^{16}, R^{17}, R^{18} and R^{19} are hydrogen; s, t, u, v and w are 0; x and y are 1; A, D and E are O, and G is $(CH_2)_n$ where n is 1; providing compounds of formula IA as set forth below:



IA

Cmpd. No.	Point of attachment of D to Benzo-fused ring	R^6	R^7	R^8	R^9
1	1	-	H	Cl	H

- 5 where R^1 , R^2 , R^4 , R^{10} and R^{11} are hydrogen; R , R^3 and R^5 's are chloro; M is $-C(R^{32}R^{33})-$, where R^{32} and R^{33} are methyl; q , r and s are 1, where R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} and R^{21} are hydrogen, and unless otherwise noted R^{20} is hydrogen; t , u , v and w are 0; x and y are 1; A , D and E are O, and G is $(CH_2)_n$ where n is 1; providing compounds of formula IB as set forth below:



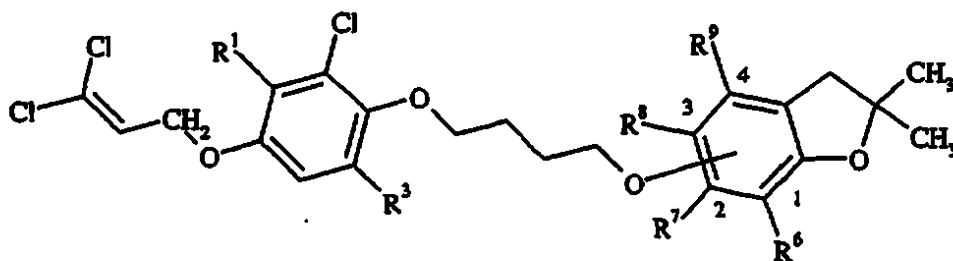
10

IB

Cmpd. No.	Point of attachment of D to Benzo-fused ring	R^6	R^7	R^8	R^9
2	1	--	H	H	H
3	1	--	H	H	Cl
4	1	--	H	Cl	H
5*	1	--	H	Cl	H
6	1	--	H	Br	H
7	1	--	H	NO ₂	H
9	1	--	H	NHCO ₂ C ₂ H ₅	H

* R^{20} is methyl.

- 15 where R^2 , R^4 , R^{10} and R^{11} are hydrogen; R and R^5 's are chloro; M is $-C(R^{32}R^{33})-$, where R^{32} and R^{33} are methyl; q , r , s and u are 1, where R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} and R^{23} are hydrogen, t , v and w are 0; x and y are 1; A , D and E are O, and G is $(CH_2)_n$ where n is 1; providing compounds of formula IC as set forth below:



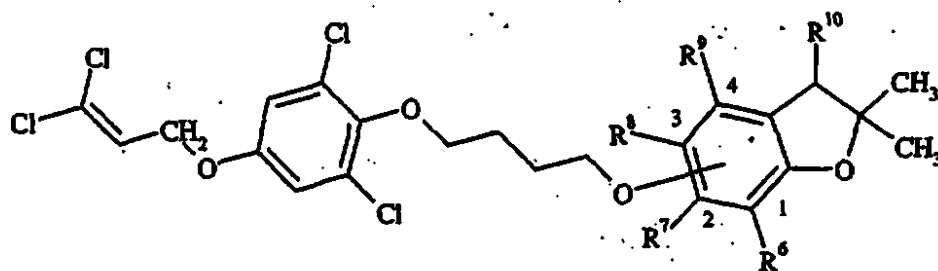
20

IC

49
167

Cmpd. No.	R ¹	R ³	Point of attachment of D to Benzo-fused ring	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹
10	H	H	1	--	H	H	H
11	H	Cl	4	H	H	H	--
12	H	Cl	1	--	H	H	H
13	Cl	Cl	1	--	H	H	H
14	H	Cl	4	Cl	H	H	--
15	H	Cl	1	--	H	H	Cl
16	H	Cl	1	--	H	Cl	H
17	H	Cl	1	--	H	H	Br
18	H	Cl	1	--	H	Br	H
19	H	Cl	1	--	H	I	H
20	H	Cl	1	--	H	CF ₃	H
21	H	Cl	1	--	H	C≡N	H
22	H	Cl	1	--	H	NO ₂	H
23	H	Cl	1	--	NO ₂	H	CH ₃
24	H	Cl	1	--	H	NH ₂	H
25	H	Cl	1	--	H	NHC(=O)CH ₃	H
26	H	Cl	1	--	H	NHC(=O)Ph	H
27	H	Cl	1	--	H	NHCO ₂ C ₂ H ₅	H
28	H	Cl	1	--	H	Ph	H

5 where R¹, R², R⁴ and R¹¹ are hydrogen; R, R³ and R⁵'s are chloro; M is -C(R³²R³³)-, where R³² and R³³ are methyl; q, r, s and u are 1, where R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²² and R²³ are hydrogen, t, v and w are 0; x and y are 1; A, D and E are O, and G is (CH₂)_n where n is 1; providing compounds of formula ID as set forth below:



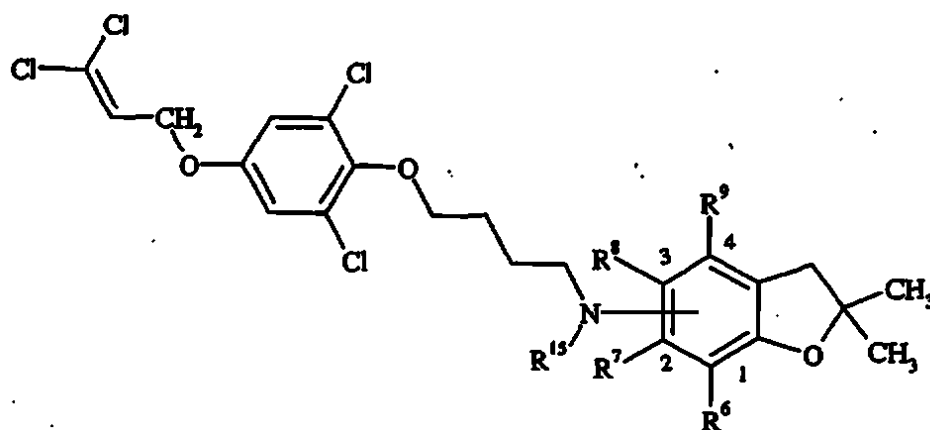
ID

Cmpd. No.	Point of attachment of D to Benzo-fused ring	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰
29	1	--	H	H	H	F
30	1	--	H	H	H	OH

10

where R¹, R², R⁴, R¹⁰ and R¹¹ are hydrogen; R, R³ and R⁵'s are chloro; M is -C(R³²R³³)-, where R³² and R³³ are methyl; q, r, s and u are 1, where R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸,

R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} and R^{23} are hydrogen, t, v and w are 0; x and y are 1; A and E are O, D is NR^{15} and G is $(CH_2)_n$ where n is 1; providing compounds of formula IE as set forth below:

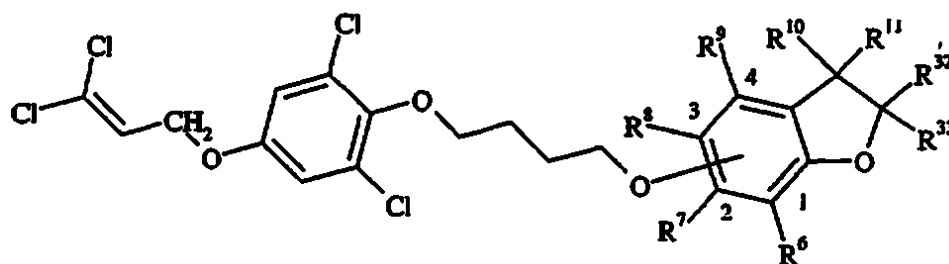


5

IE

Cmpd. No.	Point of attachment of D to Benzo-fused ring	R^6	R^7	R^8	R^9	R^{15}
31	1	--	H	H	H	$CH_2CH=C(Cl)_2$
32	1	--	H	H	H	$C(=O)CH_3$

10 where R^1 , R^2 , and R^4 are hydrogen; R , R^3 and R^5 's are chloro; M is $-C(R^{32}R^{33})-$; q, r, s and u are 1, where R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} and R^{23} are hydrogen, t, v and w are 0; x and y are 1; A, D and E are O, and G is $(CH_2)_n$ where n is 1; providing compounds of formula IF as set forth below:

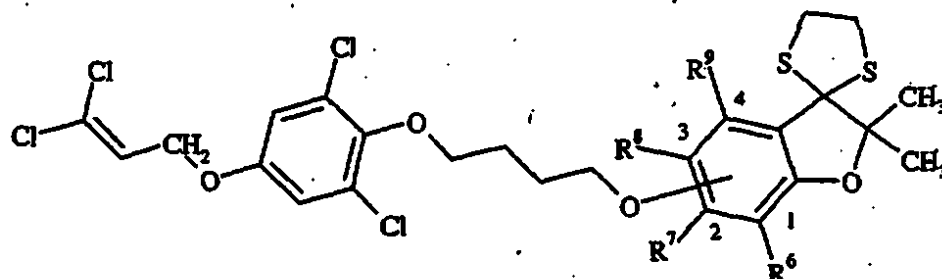


15

IF

Cmpd. No.	Point of attachment of D to Benzo-fused ring	R^6	R^7	R^8	R^9	R^{10}	R^{11}	R^{32}	R^{33}
33	1	--	H	H	H	F	F	F	F

- 5 where R^1 , R^2 and R^4 are hydrogen; R , R^3 and R^5 's are chloro; R^{10} and R^{11} are taken together with $-SCH_2CH_2S-$ to form a thioketal; M is $-C(R^{32}R^{33})-$, where R^{32} and R^{33} are methyl; q , r , s and u are 1, where R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} and R^{23} are hydrogen, t , v and w are 0; x and y are 1; A , D and E are O, and G is $(CH_2)_n$ where n is 1; providing compounds of formula IG as set forth below:

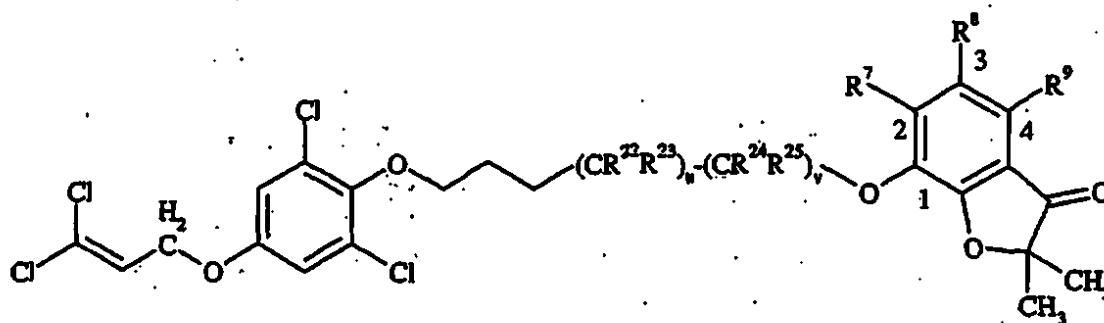


IG

Cmpd. No.	R^1	R^3	Point of attachment of D to Benzo-fused ring	R^6	R^7	R^8	R^9
34	H	H	1	-	H	H	H

10

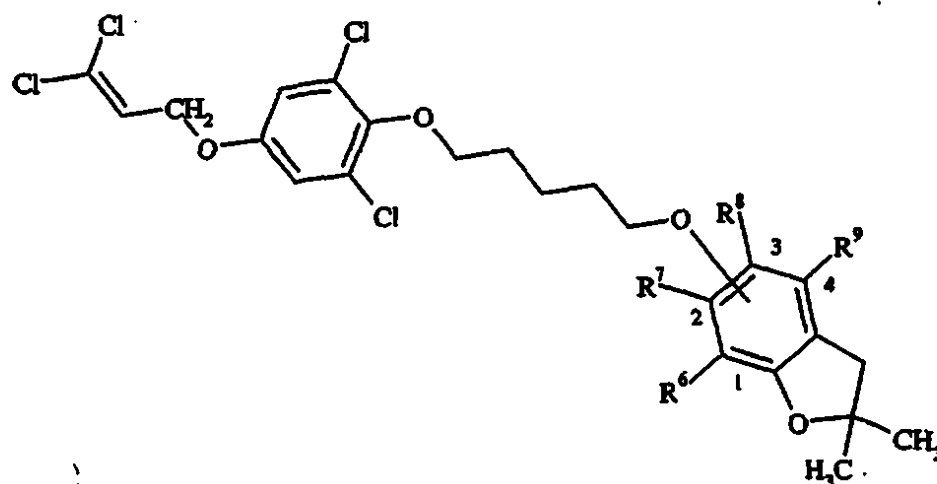
- 15 where R^1 , R^2 , and R^4 are hydrogen; R , R^3 and R^5 's are chloro; R^{10} and R^{11} are taken together with O to form a carbonyl group; M is $-C(R^{32}R^{33})-$, where R^{32} and R^{33} are methyl; q , r and s are 1, where R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} and R^{21} are hydrogen; t and w are 0; x and y are 1; u and v are 0 or 1 and when u and v are 1, R^{22} , R^{23} , R^{24} and R^{25} are hydrogen; A , D and E are O, and G is $(CH_2)_n$ where n is 1; and the benzo-fused ring is attached at the 1-position, providing compounds of formula IH as set forth below:



IH

Cmpd. No.	u	v	R^7	R^8	R^9
35	0	0	H	H	H
36	1	0	H	H	H
37	1	0	H	H	Cl
38	1	0	H	Cl	H
39	1	0	Cl	H	Cl
40	1	1	Cl	H	Cl

- 5 where R^1, R^2, R^4, R^{10} and R^{11} are hydrogen; R, R^3 and R^5 's are chloro; M is $-C(R^{32}R^{33})-$, where R^{32} and R^{33} are methyl; q, r, s, u and v are 1, where $R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}, R^{20}, R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{24}$ and R^{25} are hydrogen, t and w are 0; x and y are 1; A, D and E are O, and G is $(CH_2)_n$ where n is 1; providing compounds of formula II as set forth below:

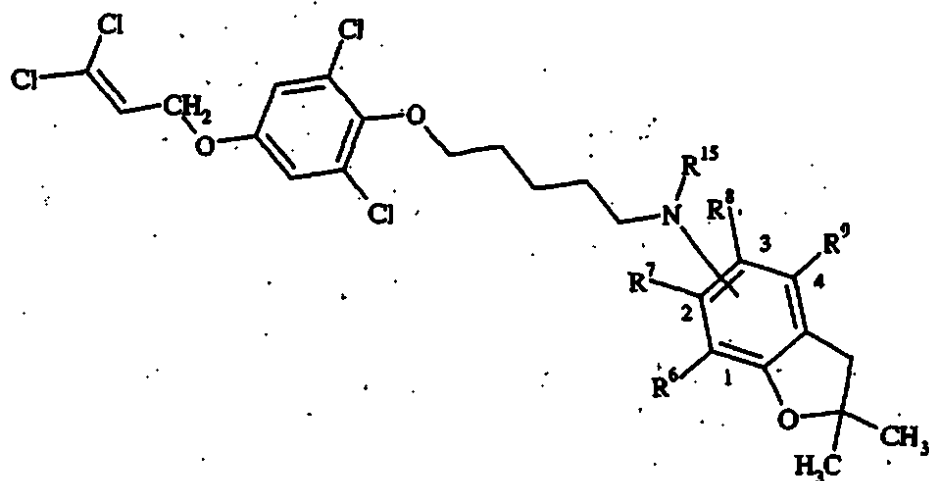


10

II

Cmpd. No.	Point of attachment of D to Benzo-fused ring	R^6	R^7	R^8	R^9
41	1	—	H	H	H
42	1	—	H	Cl	H
43	1	—	H	Br	H
44	1	—	H	CF ₃	H

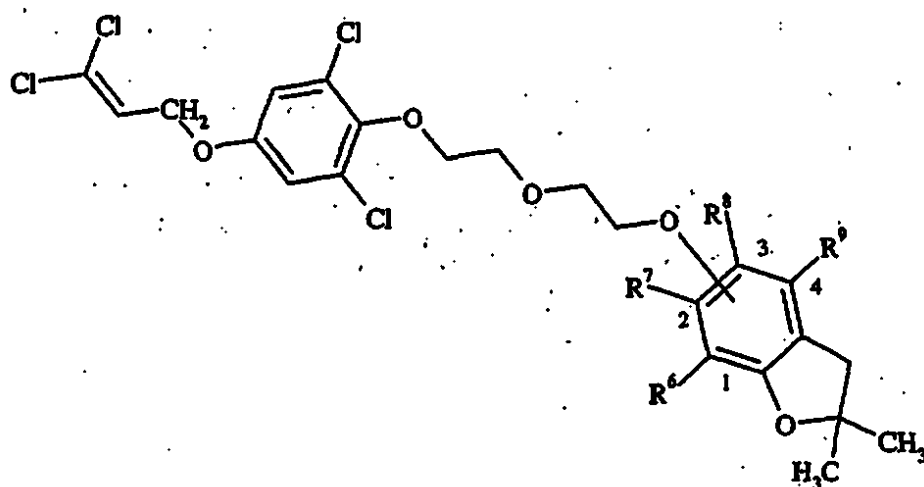
- 15 where R^1, R^2, R^4, R^{10} and R^{11} are hydrogen; R, R^3 and R^5 's are chloro; M is $-C(R^{32}R^{33})-$, where R^{32} and R^{33} are methyl; q, r, s, u and v are 1, where $R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}, R^{20}, R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{24}$ and R^{25} are hydrogen, t and w are 0; x and y are 1; A and E are O, and G is $(CH_2)_n$ where n is 1; and D is NR^{15} providing compounds of formula IJ as set forth below:



II

Cmpd. No.	Point of attachment of D to Benzo-fused ring	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹	R ¹⁵
45	1	--	H	H	H	H
46	1	--	H	H	H	CH ₃
47	1	--	H	H	H	CH ₂ C=CH ₂
48	1	--	H	H	H	CH ₂ Ph

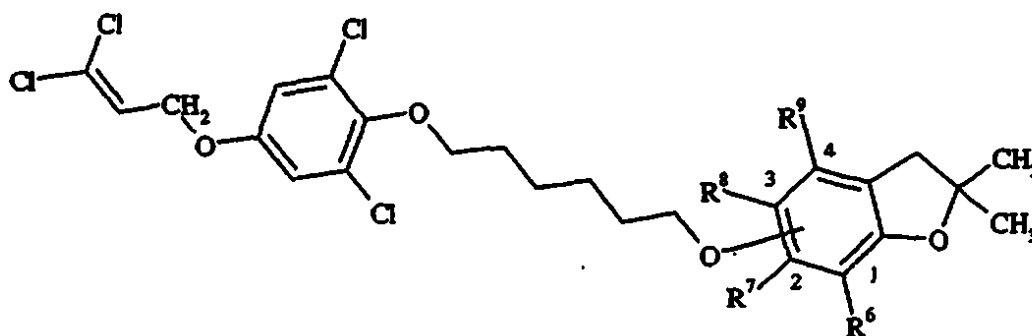
where R¹, R², R⁴, R¹⁰ and R¹¹ are hydrogen; R, R³ and R⁵'s are chloro; M is -C(R³²R³³)-, where R³² and R³³ are methyl; q, r, u and v are 1, where R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²², R²³, R²⁴ and R²⁵ are hydrogen, t is 1; s and w are 0; x and y are 1; A, D, E and L are O, and G is (CH₂)_n where n is 1; providing compounds of formula IK as set forth below:



IK

Cmpd. No.	Point of attachment of D to Benzo-fused ring	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹
49	1	--	H	H	H
50	1	--	H	Cl	H

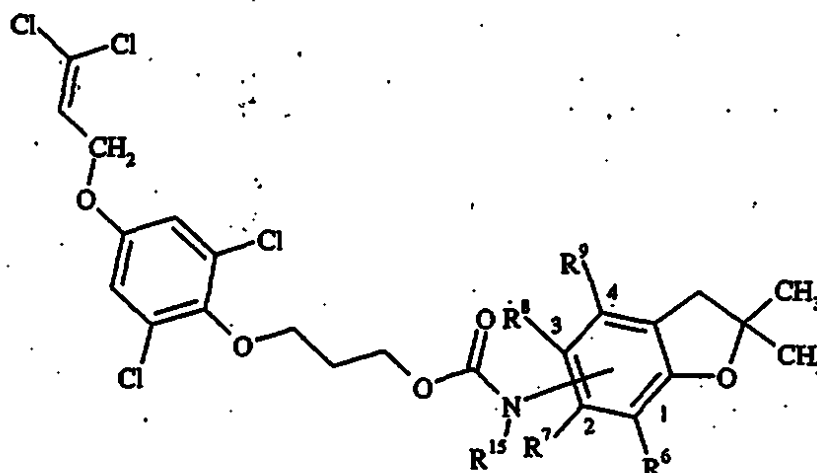
5 where R¹, R², R⁴, R¹⁰ and R¹¹ are hydrogen; R, R³ and R⁵'s are chloro; M is -C(R³²R³³)-, where R³² and R³³ are methyl; q, r, s, u, v and w are 1, where R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶ and R²⁷ are hydrogen, t is 0; x and y are 1; A, D and E are O, and G is (CH₂)_n where n is 1; providing compounds of formula II as set forth below:



II

Cmpd. No.	Point of attachment of D to Benzo-fused ring	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹
51	1	--	H	H	H

15 where R¹, R², R⁴, R¹⁰ and R¹¹ are hydrogen; R, R³ and R⁵'s are chloro; M is -C(R³²R³³)-, where R³² and R³³ are methyl; q, r, s and t are 1, where R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, and R²¹ are hydrogen and L is OC(=O), u, v and w are 0; x and y are 1; A and E are O; D is NR¹⁵ where R¹⁵ is hydrogen; and G is (CH₂)_n where n is 1; providing compounds of formula IM as set forth below:

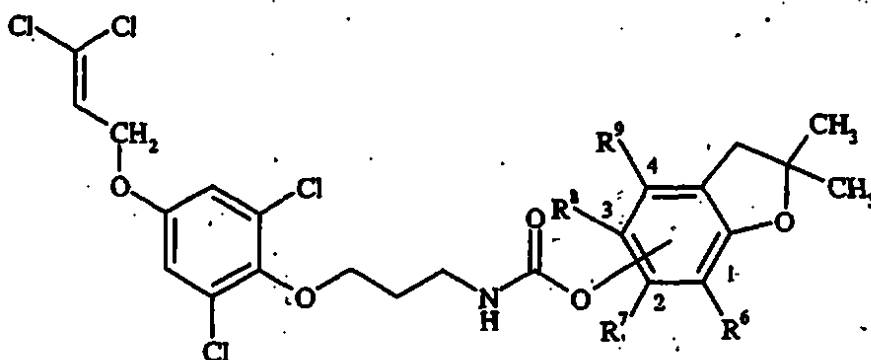


IM

Cmpd. No.	Point of attachment of D to Benzo-fused ring	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹
52	1	-	H	H	H

5 where R¹, R², R⁴, R¹⁰ and R¹¹ are hydrogen; R, R³ and R⁵'s are chloro; M is -C(R³²R³³)-, where R³² and R³³ are methyl; q, r s and t are 1, where R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, and R²¹ are hydrogen and L is NHC(=O), u, v and w are 0; x and y are 1; A, D and E are O, and G is (CH₂)_n where n is 1; providing compounds of formula IN as set forth below:

10



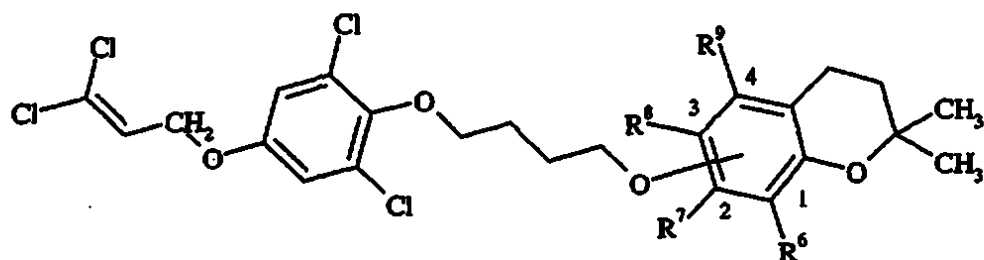
IN

Cmpd. No.	Point of attachment of D to Benzo-fused ring	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹
53	1	-	H	H	H

15

where R¹, R², R⁴, R¹⁰, and R¹¹ are hydrogen; R, R³ and R⁵'s are chloro; M is -C(R³²R³³)C(R³⁴R³⁵)-, where R³² and R³³ are hydrogen; and R³⁴ and R³⁵ are methyl;

q, r, s and u are 1, where R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} and R^{23} are hydrogen, t, v and w are 0; x and y are 1; A, D and E are O, and G is $(CH_2)_n$ where n is 1; providing compounds of formula IO as set forth below:



IO

Cmpd. No.	Point of attachment of D to Benzo-fused ring	R^6	R^7	R^8	R^9
54	1	—	H	H	Cl

Table 2
Insecticidal (dihalopropenyl) phenylalkyl substituted dihydrobenzofuran and dihydrobenzopyran derivatives

Characterizing Data

Cmpd. No.	Emperical Formulae	Physical State	Cmpd. No.	Emperical Formulae	Physical State
1	$C_{21}H_{19}Cl_5O_4$	Solid	2	$C_{22}H_{21}Cl_4O_4$	Liquid
3	$C_{22}H_{21}Cl_5O_4$	Liquid	4	$C_{22}H_{21}Cl_5O_4$	Solid, 86-90 °C
5	$C_{23}H_{23}Cl_5O_4$	Oil	6	$C_{22}H_{21}BrCl_4O_4$	Solid, 64-68 °C
7	$C_{23}H_{21}Cl_4NO_4$	Solid, 88-93 °C			
9	$C_{25}H_{27}Cl_4NO_6$	Solid, 106-110 °C	10	$C_{23}H_{25}Cl_3O_4$	Solid, 68-70 °C
11	$C_{23}H_{24}Cl_4O_4$	Oil	12	$C_{23}H_{24}Cl_4O_4$	Liquid
13	$C_{23}H_{23}Cl_5O_4$	Liquid	14	$C_{23}H_{23}Cl_5O_4$	Oil
15	$C_{23}H_{23}Cl_5O_4$	Liquid	16	$C_{23}H_{23}Cl_5O_4$	Solid, 56-60 °C
17	$C_{23}H_{23}BrCl_4O_4$	Semi-solid	18	$C_{23}H_{23}BrCl_4O_4$	Liquid
19	$C_{23}H_{23}Cl_4IO_4$	Liquid	20	$C_{24}H_{23}Cl_4F_3O_4$	Liquid
21	$C_{24}H_{23}Cl_4NO_4$	Solid, 89-95 °C	22	$C_{23}H_{23}Cl_4NO_6$	Solid, 101-104 °C
23	$C_{24}H_{25}Cl_4NO_6$	Solid, 72-75 °C	24	$C_{23}H_{23}Cl_4NO_4$	Liquid
25	$C_{25}H_{27}Cl_4NO_3$	Liquid	26	$C_{30}H_{29}Cl_4NO_3$	Liquid
27	$C_{26}H_{29}Cl_4NO_6$	Liquid	28	$C_{29}H_{28}Cl_4O_4$	Liquid
29	$C_{23}H_{23}Cl_4FO_4$	Liquid	30	$C_{23}H_{24}Cl_4O_5$	Liquid
31	$C_{26}H_{27}Cl_6NO_3$	Oil	32	$C_{23}H_{27}Cl_4NO_4$	Oil
33	$C_{21}H_{16}Cl_4F_4O_4$	Liquid	34	$C_{25}H_{26}Cl_4O_4S_2$	Liquid
35	$C_{22}H_{20}Cl_4O_5$	Liquid	36	$C_{23}H_{22}Cl_4O_5$	Liquid
37	$C_{23}H_{21}Cl_5O_5$	Liquid	38	$C_{23}H_{21}Cl_5O_5$	Liquid

Characterizing Data

Cmpd. No.	Emperical Formulae	Physical State	Cmpd. No.	Emperical Formulae	Physical State
39	C ₂₃ H ₂₀ Cl ₆ O ₃	Oil	40	C ₂₄ H ₂₂ Cl ₆ O ₃	Oil
41	C ₂₄ H ₂₆ Cl ₄ O ₄	Liquid	42	C ₂₄ H ₂₅ Cl ₅ O ₄	Liquid
43	C ₂₄ H ₂₃ BrCl ₄ O ₄	Liquid	44	C ₂₃ H ₂₅ Cl ₄ F ₃ O ₄	Liquid
45	C ₂₄ H ₂₇ Cl ₄ NO ₃	Oil	46	C ₂₃ H ₂₉ Cl ₄ NO ₃	Oil
47	C ₂₇ H ₃₁ Cl ₄ NO ₃	Oil	48	C ₃₁ H ₃₃ Cl ₄ NO ₃	Oil
49	C ₂₃ H ₂₄ Cl ₄ O ₃	Oil	50	C ₂₃ H ₂₃ Cl ₅ O ₃	Oil
51	C ₂₅ H ₂₇ Cl ₅ O ₄	Oil	52	C ₂₃ H ₂₃ Cl ₄ NO ₃	Oil
53	C ₂₃ H ₂₃ Cl ₄ NO ₃	Solid	54	C ₂₃ H ₂₅ Cl ₅ O ₄	Oil

Surface-Treated Diet Test Against Tobacco Budworm

The compounds were evaluated for activity against the tobacco budworm (*Heliothis virescens* [Fabricius]) in a surface-treated diet test.

In this test one mL of molten (65-70°C) wheat germ-based artificial diet was pipetted into each well of a four by six (24 well) multi-well plate (ID# 430345-15.5 mm dia. x 17.6 mm deep; Corning Costar Corp., One Alewife Center, Cambridge, MA 02140). The diet was allowed to cool to ambient temperature before treatment with candidate insecticide.

For a determination of insecticidal activity, solutions of the candidate insecticides were prepared for testing using a Packard 204DT Multiprobe[®] Robotic System (Packard Instrument Company, 800 Research Parkway, Meriden, CT 06450), in which the robot first diluted a standard 50 millimolar DMSO solution of candidate insecticide with a 1:1 water/acetone solution (V/V) in a ratio of 1:7 stock solution to water/acetone. The robot subsequently pipetted 40 microliters of the so-prepared solution onto the surface of the diet in each of three wells in the 24 multi-well plate. The process was repeated with solutions of seven other candidate insecticides. Once treated, the contents of the multi-well plate were allowed to dry, leaving 0.25 millimoles of candidate insecticide on the surface of the diet, or a concentration of 0.25 millimolar. Appropriate untreated controls containing only DMSO on the diet surface were also included in this test.

For evaluations of the insecticidal activity of a candidate insecticide at varying rates of application, the test was established as described above using sub-

multiples of the standard 50 millimolar DMSO solution of candidate insecticide.
 For example, the standard 50 millimolar solution was diluted by the robot with
 DMSO to give 5, 0.5, 0.05, 0.005, 0.0005 millimolar, or more dilute solutions of the
 candidate insecticide. In these evaluations there were six replicates of each rate of
 application placed on the surface of the diet in the 24 multi-well plate, for a total of
 four rates of application of candidate insecticide in each plate.

In each well of the test plate was placed one second instar tobacco budworm
 larva, each weighing approximately five milligrams. After the larvae were placed
 in each well, the plate was sealed with clear polyfilm adhesive tape. The tape over
 each well was perforated to ensure an adequate air supply. The plates were then
 held in a growth chamber at 25 °C and 60% relative humidity for five days (light 14
 hours/day).

After the five-day exposure period insecticidal activity for each rate of
 application of candidate insecticide was assessed as percent inhibition of insect
 weight relative to the weight of insects from untreated controls, and percent
 mortality when compared to the total number of insects infested.

Insecticidal activity data at selected rates of application from this test are
 provided in Table 3. The test compounds of formula I are identified by numbers that
 correspond to those in Table 1.

20

Table 3

Insecticidal Activity of Certain (dihalopropenyl) phenylalkyl substituted
 dihydrobenzofuran and dihydrobenzopyran derivatives When Applied to
 the Surface of the Diet of Tobacco Budworm (*Heliothis virescens* [Fabricius])

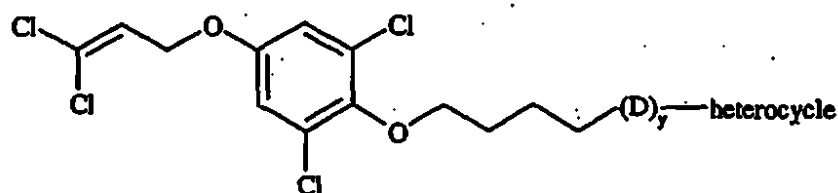
Cmpd. No.	Percent Mortality	Percent Growth Inhibition	Cmpd. No.	Percent Mortality	Percent Growth Inhibition
1	100	100	2	100	100
3	100	100	4	100	100
5	100	100	6	100	100
7	100	100			
9	0	78	10	100	100
11	100	100	12	100	100
13	100	100	14	100	100
15	100	100	16	100	100
17	100	100	18	100	100
20	100	100	21	100	100
22	100	100	24	100	100
25	100	100	27	100	100
28	100	100	29	100	100
30	100	100	31	100	100

Cmpd. No.	Percent Mortality	Percent Growth Inhibition	Cmpd. No.	Percent Mortality	Percent Growth Inhibition
32	100	100	33	100	100
34	100	100	35	100	100
36	100	100	37	100	100
38	100	100	39	100	100
40	100	100	41	100	100
42	100	100	43	100	100
44	100	100	45	100	100
46	100	100	47	100	100
48	100	100	49	100	100
50	100	100	51	100	100
52	100	100	53	100	100
54	100	100			

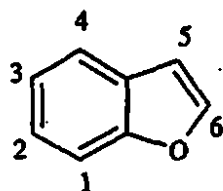
Concentration of the candidate insecticide on the surface of the diet is 0.25 millimolar.

As set forth in the foregoing Table 3, all of the compounds tested provided insecticidal activity, with nearly all providing 100% mortality and 100% growth inhibition of tobacco budworm.

For purposes of comparison, Compound 12 of the present invention was tested in side-by-side tests with certain analogous benzofuranyl derived compounds wherein the test compounds were applied to the foliage of test plants. Compound 12 and the analogous compounds in these tests have the following structure:

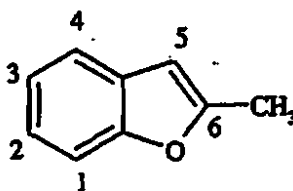


where heterocycle is:



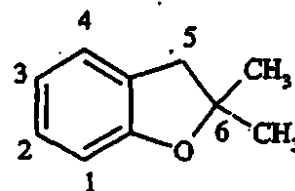
A

a benzofuranyl



B

a methyl-substituted
benzofuranyl



C

a dimethyl-substituted 2,3-
dihydrobenzofuranyl

where y is 1:

Cmpd. No.	D	Heterocycle	Position of Heterocycle Attachment
12	O	C	1
W	O	A	1
X	O	B	1
Y	CH ₂	A	6
Z	O	A	4

- 5 Compounds 12, W, X and Y were tested for insecticidal activity in foliar evaluations against tobacco budworm (Heliothis virescens [Fabricius]), cabbage looper (Trichoplusia ni [Hubner]) and Diamondback Moth (Plutella xylostella) using the following methods:

10 Foliar Treated Test Against Tobacco Budworm and Cabbage Looper

- Nine-to-ten day-old chick pea plants (Cicer arietinum) were sprayed at 15 psi to runoff on both upper and lower leaf surfaces with solutions of test compound to provide application rates as high as 1000 ppm of test chemical. The solvent used to prepare the solutions of test compound was 10% acetone or methanol (v/v) and 0.1% of the surfactant octylphenoxypolyethoxyethanol in distilled water. Four replicates, each containing one chick pea plant, for each rate of application of test compound were sprayed. The treated plants were transferred to a hood where they were kept until the spray had dried.

- The four chick pea plants for each replicate treated with test compound as described above were removed from their pots by cutting the stems just above the soil line. The excised leaves and stems from the four plants in each replicate were placed in individual 237 mL (8-ounce) paper cups, which contained a moistened filter paper. Five second-instar (7 days old) tobacco budworms or cabbage loopers (7 days old) were counted into each cup, taking care not to cause injury. An opaque plastic lid was placed on each cup, which was then held in a growth chamber for a 96 hour exposure period at 25°C, 50% relative humidity and photo-period of 12 hours light and 12 hours dark. At the end of the 96 hour exposure period the cups

were opened, and the numbers of dead, moribund, and live insects were counted. Using the insect counts, the efficacy of the test compound was expressed in percent control. Percent control is derived from the total number of dead insects (TD) plus the total number of moribund insects (TM) as compared to the total number of insects (TI) in the test:

$$\% \text{ Control} = \frac{\text{TD} + \text{TM}}{\text{TI}} \times 100$$

The condition of the test plants was also observed for phytotoxicity and for reduction of feeding damage as compared to an untreated control.

Larvae are classified as "moribund" if they fail to rapidly right themselves when turned over, but show movement, or if they are severely reduced in size and do not appear to be feeding.

Results of these tests against tobacco budworm and cabbage looper are set forth below in Table 4.

Foliar Treated Test Against Diamondback Moth

Leaf discs 2.5 cm in diameter were cut from six-week-old cabbage leaves were dipped in solutions of test chemical of various concentrations to provide application rates as high as 1000 ppm of test compound. The solvent used to prepare the solutions of test compound was 10% acetone or methanol (v/v) and 0.1% of the surfactant octylphenoxypolyethoxyethanol in distilled water. Four replicates, each containing one cabbage leaf disc, for each rate of application of test compound were dipped.

The four cabbage leaf discs for each replicate treated were immersed for five seconds in the solution of test compound as described above. Each disc was then placed in individual 50 mm Petrie dishes containing a filter paper 42.5 mm in diameter that had been moistened with 100 μ L of water. The uncovered Petrie dishes were then set aside until the leaf discs were dry. After this time, two third-instar diamondback moth larvae (10-14 days old) were carefully placed on each leaf disc. A tight-fitting lid was then placed on each Petrie dish, which was then held in a growth chamber for a 96 hour exposure period at 25°C, 50% relative humidity and photo-period of 12 hours light and 12 hours dark. At the end of the 96 hour exposure period the Petrie dishes were uncovered, and the numbers of dead,

moribund, and live insects were counted. Using the insect counts, the efficacy of the test compound was expressed in percent control by methods set forth above in tests against the tobacco budworm and cabbage looper.

Results of these tests against diamondback moth are set forth below in Table

5 4.

Table 4
Insecticidal Activity Against Tobacco Budworm, Diamondback Moth and
Cabbage Looper on Foliage

Cmpd. ID	Percent Control at a Rate of Application of 30ppm		
	TBW ¹	DBM ²	CL ³
Cmpd. 12	88	91	96
Cmpd. W	62	60	20
Cmpd. X	96	85	50
Cmpd. Y	5	Not tested	Not tested
Cmpd. Z	60	60	20

10

¹Tobacco Budworm; ²Diamondback Moth; ³Cabbage Looper;

Analysis of the results of the forgoing tests clearly indicate that, although there is no significant difference between compound 12 and compound X in control of tobacco budworm and diamondback moth, compound 12 is more active against
15 cabbage looper than is compound X. Compound 12 is also more active against all three insect species than are compounds W, Y and Z. Thus, when compared to certain analogous benzofuranyl derived compounds, compound 12 of the present invention provides at least equal or unexpectedly better control of a broader spectrum of insect species than does the aforementioned benzofuran derivatives.

20

Whole Plant Foliar Treated Test Against Cabbage Looper

For each rate of application of test compound, a 15 mL aliquot of test solution was prepared. Sufficient test compound was dissolved in 1.5 mL of acetone to provide an application rate as high as 1000 grams/Ha. Each solution was then
25 added to 13.5 mL of water containing 300 ppm of a surfactant. There were four replicates for each rate of application of test compound, and all tests included a known chemical standard as well as a standard of water and surfactant and untreated checks.

A maximum of 14 appropriately sized cabbage plants for each rate of application and replicate were arranged in a 28 pot plastic flat and sprayed with the 15 mL sample of test compound using an traveling boom sprayer equipped with a cone spray tip at a rate of 30 gallons/acre under a pressure of 40-44 psi. The untreated checks were sprayed first, followed by the test compounds and standards, all in order of lowest to highest rates of application. Once the spraying was complete, the test plants were allowed to air-dry on the conveyor on which they were sprayed.

For each rate of application and replication, sufficient Petrie dishes, 50 x 9 mm in size, were lined with filter paper disks and each were moistened with 0.5 mL of distilled water. From each replicate cabbage plant at least three 2.5 cm disks were cut. Each leaf disk was then placed in an individual Petrie dishes with the adaxial side of the leaf facing up. Following placement of the leaf disks, two neonate cabbage looper larvae were placed on each disk. Upon completion of infestation each Petrie dish was covered and held in a growth chamber for a 96 hour exposure period at 25°C, 40%-60% relative humidity and photo-period of 12 hours light and 12 hours dark. At the end of the 96 hour exposure period the Petrie dishes were opened, and the numbers of dead, moribund, and live insects were counted. Using the insect counts, the efficacy of the test compound was expressed in percent control. Percent control is derived from the total number of dead insects (TD) plus the total number of moribund insects (TM) as compared to the total number of insects (TI) in the test:

$$\% \text{ Control} = \frac{\text{TD} + \text{TM}}{\text{TI}} \times 100$$

The condition of the test plants was also observed for phytotoxicity and for reduction of feeding damage as compared to an untreated control. Larvae are classified as "moribund" if they fail to rapidly right themselves when turned over, but show movement, or if they are severely reduced in size and do not appear to be feeding. Results of these tests are set forth in Table 5

Table 5
Insecticidal Activity Against
Cabbage Looper on Foliage

Cmpd. ID	Percent Control at Indicted Rate of Application		
	100g	50g	25g
Cmpd. 12	100	100	88
Cmpd. X	13	8	8

These results clearly indicate that compound 12 is more active against cabbage looper than is compound X.

5 Photostability

Again, for purposes of comparison, compound 12 of the present invention was tested in side-by-side tests with analogous benzofuranyl derived compounds designated as compounds W, X, Y and Z as set forth above to determine their photochemical stability, i.e., their rate of photolysis. These tests were conducted in the following manner:

For each compound tested, three glass microscope coverslips (12 mm in diameter) for each illumination period (1, 3, 6, 12, and 24 hours) were spotted with 10 microliters of a one mg/mL acetonitrile or methanol solution of test compound. Three coverslips were also spotted with test compound and were not illuminated. The material on these non-illuminated coverslips was analyzed at the end of the experiment as described below to determine the test compound stability on glass. The solvents in each 10 microliter solution on each coverslip were allowed to evaporate leaving a thin film of test compound on each coverslip. Three of the coverslips representing the zero hour illumination period were then placed in a 20 mL scintillation vial. In the vial was placed one mL of acetonitrile, which extracted the test chemical from the coverslip. The solution was then transferred to a two-dram vial for analysis by HPLC. The average HPLC peak area generated by this sample defined the initial level of test compound. The remaining coverslips were then placed in the water-cooled chamber of the exposure platform of a Suntest CPS illuminator (Heraeus Instruments GmbH; Bereich Original Hanau, Hersaeusstrasse R-14, Postfach 1563, D-6450 Hanau 1). The exposure platform was covered with a quartz plate and maintained at about 25 °C for the duration of the test. The Suntest CPS illuminator employs a filtered xenon lamp, which provides illumination of a

similar spectrum and intensity as sunlight. Three coverslips for each test compound were removed from the illuminator at 1, 3, 6, 12, and 24 hours of continuous illumination. Approximately eight hours of illumination is equivalent to one summer day at 40 °N latitude. The three coverslips from each of the illumination periods were treated as described above and analyzed by HPLC. The average HPLC peak area from each of these illumination periods represents a diminished amount of test compound when compared to the initial level of test compound as determined from the zero hour illumination sample. The percents of test compound remaining from each of these illumination periods were used to generate a degradation curve from which a half-life in hours was determined for each test compound. The relative half-lives for each compound compared to that of compound 12 were then calculated as a percent of compound 12 half-life. Results of these tests are set forth in Table 6 below:

Table 6
Photostability in Half-life Hours

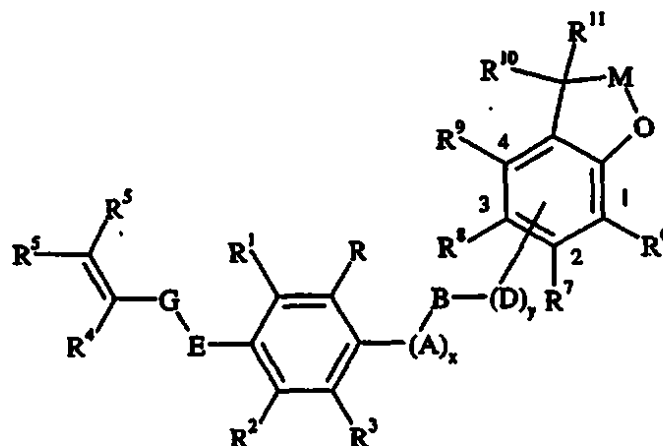
Cmpd. No	Photolysis Half-life (Hours)	Percent of Compound 12 Half-life
12	19	100%
W	11	58%
X	6	32%
Y	4	21%
Z	4	21%

Analyses of the results of the forgoing tests clearly indicate that compound 12 is more photostable than any of the benzofuranyl derivatives. Compound W, the most photostable benzofuranyl derivative tested, is only a little more than half (58%) as photostable as is compound 12.

While this invention has been described with an emphasis upon preferred embodiments, it will be understood by those of ordinary skill in the art that variations of the preferred embodiments may be used and that it is intended that the invention may be practiced otherwise than as specifically described herein. Accordingly, this invention includes all modifications encompassed within the spirit and scope of the invention as defined by the following claims.

WHAT IS CLAIMED IS:

1. A compound of formula I:



I

wherein

-R and R³ are independently selected from hydrogen, halogen, hydroxy, (C₁-C₃)alkyl, (C₃-C₆)cycloalkyl, (C₂-C₅)alkenyl, (C₂-C₅)alkynyl, halo(C₁-C₃)alkyl, (C₁-C₃)alkoxy, halo(C₁-C₃)alkoxy, (C₁-C₃)alkylthio, halo(C₁-C₃)alkylthio, (C₁-C₃)alkylsulfonyl, halo(C₁-C₃)alkylsulfonyl, cyano, nitro; optionally substituted amino wherein the optional substituent is selected from (C₁-C₄)alkyl, (C₁-C₃)alkylcarbonyl and (C₁-C₃)alkoxycarbonyl; optionally substituted imidazolyl, optionally substituted imidazolynyl, optionally substituted oxazolynyl, optionally substituted oxazolyl, optionally substituted oxadiazolyl, optionally substituted thiazolyl, optionally substituted pyrazolyl, optionally substituted triazolyl, optionally substituted furanyl, optionally substituted tetrahydrofuranyl, optionally substituted dioxolanyl, optionally substituted dioxanyl, -C(=J)-K, and -C(R¹²)-Q-R¹³, wherein the optional substituent is selected from (C₁-C₄)alkyl, halo(C₁-C₄)alkyl, (C₁-C₄)alkoxy, (C₁-C₄)alkoxy(C₁-C₄)alkyl, (C₃-C₆)cycloalkyl, (C₂-C₅)alkenyl, (C₂-C₅)alkynyl, cyano, nitro and aryl;

where

J is selected from O, S, NR^{14} , and NOR^{14} , where R^{14} is hydrogen, $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{alkyl}$, $\text{halo}(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{alkyl}$, aryl and $\text{aryl}(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{alkyl}$;

K is selected from hydrogen, $(\text{C}_1\text{-C}_3)\text{alkyl}$, $\text{halo}(\text{C}_1\text{-C}_3)\text{alkyl}$, $(\text{C}_1\text{-C}_3)\text{alkoxy}$, $(\text{C}_1\text{-C}_3)\text{alkylamino}$ and $\text{di}(\text{C}_1\text{-C}_3)\text{alkylamino}$;

Q is selected from O, S, and NR^{14} , where R^{14} is as previously described;

R^{12} and R^{13} are independently selected from hydrogen, $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{alkyl}$ and $\text{halo}(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{alkyl}$, and R^{12} and R^{13} may be taken together with $-\text{T}(\text{CHR}^{14})_m-$, where m is an integer of 2 to 4; T is selected from O, S, and NR^{14} , where R^{14} is as previously described;

- R^1 and R^2 are independently selected from hydrogen, halogen and $(\text{C}_1\text{-C}_3)\text{alkyl}$

- R^4 is hydrogen;

- R^5 's are independently selected from halogen;

-E is selected from CH_2 , O, S and NR^{15} where R^{15} is selected from hydrogen, $(\text{C}_1\text{-C}_3)\text{alkyl}$, $(\text{C}_1\text{-C}_3)\text{alkoxy}(\text{C}_1\text{-C}_3)\text{alkyl}$, $\text{aryl}(\text{C}_1\text{-C}_3)\text{alkyl}$, $(\text{C}_2\text{-C}_4)\text{alkenyl}(\text{C}_1\text{-C}_3)\text{alkyl}$, $\text{halo}(\text{C}_2\text{-C}_4)\text{alkenyl}(\text{C}_1\text{-C}_3)\text{alkyl}$, $\text{di}(\text{C}_1\text{-C}_3)\text{alkylphosphonate}$, formyl, $(\text{C}_1\text{-C}_3)\text{alkylcarbonyl}$, $\text{halo}(\text{C}_1\text{-C}_3)\text{alkylcarbonyl}$, $(\text{C}_1\text{-C}_3)\text{alkoxy}(\text{C}_1\text{-C}_3)\text{alkylcarbonyl}$, arylcarbonyl and $(\text{C}_1\text{-C}_3)\text{alkylsulfonyl}$;

-G is selected from O, S, CH_2O^* and $(\text{CH}_2)_n$ where the asterisk denotes attachment to E, and n is an integer selected from 1, or 2, provided that E and G are not simultaneously O or S,

-x is an integer selected from 0 or 1;

and when x is 1,

-A is selected from O, $\text{S}(\text{O})_p$ and $-\text{NR}^{15}$, where p is an integer selected from 0, 1 and 2, and R^{15} is as previously described;

-B is a bridging group,

* $-(\text{CR}^{16}\text{R}^{17})_q-(\text{CR}^{18}\text{R}^{19})_r-(\text{CR}^{20}\text{R}^{21})_s-\text{L}_t-(\text{CR}^{22}\text{R}^{23})_u-(\text{CR}^{24}\text{R}^{25})_v-(\text{CR}^{26}\text{R}^{27})_w-$

where

the asterisk denotes attachment at A; q, r, s, u, v and w are integers independently selected from 0, 1 and 2;

and

when q, r, s, u, v or w are 1 or 2,

R^{16} through R^{27} , inclusively, are independently selected from hydrogen, (C₁-C₃)alkyl, halo(C₁-C₃)alkyl, (C₁-C₃)alkoxy(C₁-C₃)alkyl, and (C₃-C₆)cycloalkyl;

t is an integer selected from 0 or 1; and

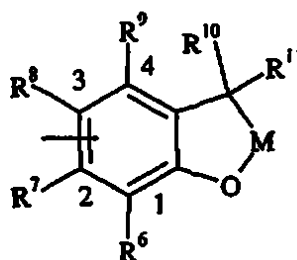
when t is 1,

L is selected from CH=CH; O, S(O)_p; OS(O)₂, S(O)₂O, NR²⁸; N(oxide)R²⁸; NR²⁸SO₂; NR²⁸C(=O)NR²⁹; Si(CH₃)₂; C(=O), OC(=O), NHC(=O); ON=CH; HC=NO; C(=O)O; C(=O)NH; C(=NOR¹⁴) and [CR³⁰R³¹]_z, where p is as previously described, R²⁸ and R²⁹ are independently selected from hydrogen, (C₁-C₃)alkyl, (C₁-C₃)alkylsulfonyl, (C₁-C₃)alkylcarbonyl, (C₂-C₅)alkenyl, and (C₂-C₅)alkynyl; z is an integer selected from 1 or 2; and R³⁰ and R³¹ are independently selected from hydrogen and (C₁-C₃)alkyl;

-y is an integer selected from 0 or 1;

and when y is 1,

-D is selected from O; S(O)_p; and NR¹⁵, where p and R¹⁵ are as previously described, wherein D is attached to the benzo-fused ring moiety set forth in formula I at any one of the positions designated 1-, 2-, 3- or 4-:



-R⁶, R⁷, R⁸ and R⁹ are independently selected from hydrogen, halogen, (C₁-C₄)alkyl, (C₃-C₆)cycloalkyl, (C₂-C₅)alkenyl, (C₂-C₅)alkynyl, halo(C₁-C₄)alkyl, (C₁-C₄)alkoxy, halo(C₁-C₄)alkoxy, (C₁-C₄)alkylthio, halo(C₁-C₄)alkylthio, (C₁-

C₄alkylsulfonyl, halo(C₁-C₄)alkylsulfonyl, cyano, nitro, aryl, alkylcarbonylamino, arylcarbonylamino, and (C₁-C₄)alkoxycarbonylamino;

-R¹⁰ and R¹¹ are independently selected from hydrogen, halogen, hydroxyl, alkyl, alkoxy,

or

R¹⁰ and R¹¹ taken together are O forming a carbonyl group; OCH₂CH₂O or SCH₂CH₂S forming a ketal or a thioketal group; or NOR¹⁵ forming an oxime, where R¹⁵ is as previously described;

-M is selected from *C(R³²R³³) and *C(R³²R³³)C(R³⁴R³⁵) where the asterisk indicates attachment to O and wherein R³² through R³⁵ are selected from hydrogen, halogen, (C₁-C₄)alkyl, (C₁-C₄)alkoxy(C₁-C₄)alkyl, and halo(C₁-C₄)alkyl,

and

agriculturally acceptable salts thereof.

2. A compound of claim 1, wherein R and R³ are independently selected from halogen and (C₁-C₃)alkyl;

R¹, R², and R⁴ are hydrogen;

R⁵'s are independently selected from chlorine, bromine, and fluorine;

E is O;

G is (CH₂)_n, where n is 1;

x is 1, and A is O;

and

when q, r, s, u, v and w are 1 or 2, R¹⁶ through R²⁷, inclusively, are hydrogen;

t is 0 or 1,

and

when t is 1,

L is selected from O, OC(=O), NHC(=O), ON=CH, and CH=NO;

y is 1,

and

D is selected from O; S(O)_p; and NR¹⁵, where p is 0, and R¹⁵ is selected from hydrogen, (C₁-C₃)alkyl, aryl(C₁-C₃)alkyl, (C₂-C₄)alkenyl(C₁-C₃)alkyl, and halo(C₂-C₄)alkenyl(C₁-C₃)alkyl, wherein D is attached to the benzo-fused moiety set forth in formula I at the position designated 1 or 4;

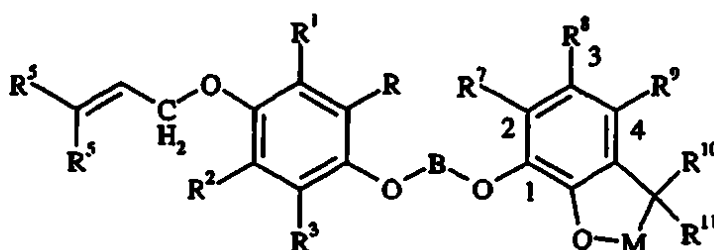
R⁶, R⁷, R⁸ and R⁹ are independently selected from hydrogen, halogen, halo(C₁-C₄)alkyl and nitro;

R¹⁰ and R¹¹ are hydrogen, or R¹⁰ and R¹¹ are taken together with O to form a carbonyl group;

and

M is C(R³²R³³), where R³² and R³³ are independently (C₁-C₄)alkyl.

3. A compound of formula II



Formula II

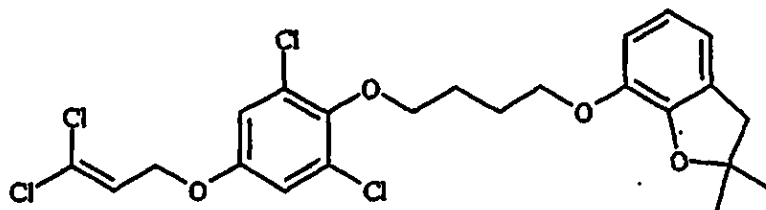
wherein:

- R¹ and R² are hydrogen;
- R and R³ are selected from halogen and (C₁ to C₃) alkyl;
- R⁵ is halogen;
- R⁷, R⁸ and R⁹ are hydrogen, halogen, halo (C₁-C₄)alkyl or nitro;
- R¹⁰ and R¹¹ are hydrogen or taken together are =O;
- B is (CH₂)_n where n is an integer from 2 to 6; and
- M is C(R³²R³³) where R³² and R³³ are halogen or (C₁-C₄)alkyl.

4. A compound of claim 3, wherein

- C³² and C³³ are C₁ to C₄ alkyl.

5. A compound of claim 3, wherein C³² and C³³ are methyl.
6. The compound:



namely, 5-(3,3-dichloroprop-2-enyloxy)-2-[4-(2,2-dimethyl(2,3-dihydrobenzo[2,3-b]furan-7-yloxy))butoxy]-1,3-dichlorobenzene.

7. A composition comprising an insecticidally effective amount of a compound of claim 1 and at least one agriculturally acceptable extender or adjuvant.
8. The insecticidal composition of claim 7, further comprising one or more second compounds selected from the group consisting of pesticides, plant growth regulators, fertilizers and soil conditioners.
9. A method of controlling insects, comprising applying an insecticidally effective amount of a composition of claim 7 to a locus where insects are present or are expected to be present.
10. A method of controlling insects, comprising applying an insecticidally effective amount of a composition of claim 8 to a locus where insects are present or are expected to be present.

TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES**PCT.****NOTIFICACIÓN REFERIDA A LA REMISIÓN DE COPIA DE SOLICITUD DE
PATENTE INTERNACIONAL PUBLICADA O REPUBLICADA****De la OFICINA INTERNACIONAL****Para: SHEEHAN, John M. FMC Corporation 1735 Market Street,
Philadelphia, PA 19103. ESTADOS UNIDOS****Fecha de remisión (día/mes/año): 18 de noviembre de 2004 (18-
11-2004)****Referencia de archivo del Solicitante o del agente: 60313-PCT1****NOTIFICACIÓN IMPORTANTE****Solicitud Internacional N° PCT/US2004/012886****Fecha de Presentación internacional (día/mes/año): 27 de abril
de 2004 (27-04-2004)****Fecha de la Prioridad (día/mes/año): 30 de abril de 2003 (30-
04-2003)****Solicitante: FMC CORPORATION et al.****La Oficina Internacional remite adjunto a la presente los
siguientes documentos:****[x] Copia de la solicitud de patente internacional publicada
por la Oficina Internacional el 18 de noviembre de 2004 (18-
11-2004) con el N° WO 2004/098283**

[] copia de la solicitud de patente internacional republicada por la Oficina Internacional el con el N° WO -

Para ver una explicación en cuanto al motivo de esta republicación de la solicitud internacional, se hace referencia a los códigos de INID (15), (48) u (88) (según sea el caso) que aparecen en la carátula del documento adjunto a la presente.

La Oficina Internacional de la WIPO

34, chemin des Colombettes, 1211 Geneva 20, Suiza

Fax 41-22-740-1435

Funcionario Autorizado: Atina Nickitas-Etienne. Fax 41-22-338-8720

Formulario PCT/IB/311 (enero de 2004)

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA DE ACUERDO CON EL
TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) ORGANIZACIÓN MUNDIAL DE LA PROPIEDAD INTELECTUAL

Oficina Internacional

WIPO - OMPI

PCT

(43) Fecha de Publicación Internacional: 18 de noviembre de
2004 (18-11-2004)

(10) Publicación Internacional Número: WO 2004/098283 A2

(51) Clasificación Internacional de Patentes⁷: A01N

(21) Solicitud Internacional Número: PCT/US2004/012886

(22) Fecha de Presentación Internacional: 27 de abril de 2004
(27-04-2004)

(25) Idioma de Presentación: inglés

(26) Idioma de Publicación: inglés

(30) Datos de la Prioridad:

60/466.674 30 de abril de 2003 (30-04-2003) US

(71) Solicitante (para todos los Estados designados excepto
Estados Unidos): FMC CORPORATION [ESTADOS UNIDOS/ESTADOS
UNIDOS], 1735 Market Street, Philadelphia, PA 19103 (Estados
Unidos).

(72) Inventores; y

(75) Inventores/Solicitantes (exclusivamente para Estados Unidos): THEODORIDIS, George [Estados Unidos/Estados Unidos]; 45 Monroe Lane, Princeton, NJ 08540 (Estados Unidos). BARRON, Edward J. [Estados Unidos/Estados Unidos], 3292 Nottingham Way, Trenton, NJ 08619 (Estados Unidos). SUAREZ, Dominic P. [Estados Unidos/Estados Unidos]; 1585 Ginko Lane, Yardley, PA 19067 (Estados Unidos). ZHANG, Larry Y. [Estados Unidos/Estados Unidos], 26 Terrier Place, Kendall Park, NJ 08824 (Estados Unidos). DING, Ping [CN/Estados Unidos], 110 Fountayne Lane, Lawrenceville, NJ 08648 (Estados Unidos). ROUSH, David M. [Estados Unidos/Estados Unidos], 14 Hamilton Avenue, Princeton, NJ 08542 (Estados Unidos). DONOVAN, Stephen R. [Estados Unidos/Estados Unidos], P.O. Box 121, Revere, PA 18953. ZAWACKI, Frank J. [Estados Unidos/Estados Unidos], 1226 Pebble Court, Yardley, PA 19067 (Estados Unidos). YEAGER, Walter H. [Estados Unidos/Estados Unidos], 274 Hickory Road, Yardley, PA 19067 (Estados Unidos). LYGA, John W. [Estados Unidos/Estados Unidos], 105 Old Madisonville Road, Basking Ridge, NJ 07920 (Estados Unidos). COHEN, Daniel H [Estados Unidos/Estados Unidos], 39 Vandeventer Avenue, Princeton, NJ 08542 (Estados Unidos).

(74) Agente: SHEEHAN, John M. et al; FMC Corporation, 1735 Market Street, Philadelphia, PA 19103 (Estados Unidos).

(81) Estados Designados (excepto que se indique de otro modo para todos los tipos de protecciones nacionales existentes):

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

(84) Estados Designados (salvo que se indique de otro modo, para todos los tipos de protecciones regionales existentes):

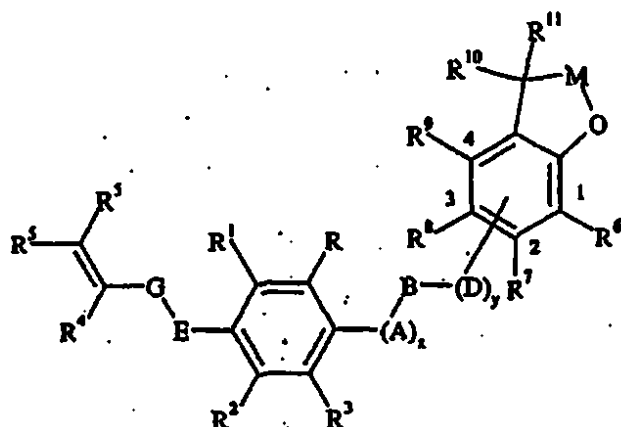
Patente ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Patente de Eurasia (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), Patente Europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), Patente OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,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

Publicado:

-- sin informe de búsqueda internacional y para ser republicado al recibirse el informe.

Para los códigos de dos letras y otras abreviaturas, recurra a las "Notas de Guía acerca de Códigos y Abreviaturas" que aparece al comienzo de cada emisión regular del Boletín del PCT.

(54) Título: DERIVADOS DE DIHIDROBENZOFURANO Y
DIHIDROBENZOPIRANO INSECTICIDAS SUSTITUIDOS CON
(DIHALOPROPENIL) FENILALQUILO



I

(57) Resumen: Se describen derivados insecticidas de dihidrobenzofurano y dihidrobenzopirano sustituidos con (dihalopropenil)fenilalquilo novedosos de la fórmula I. Estos compuestos proporcionan una actividad inesperada a través del espectro de plagas de insectos combinada con propiedades físicas deseadas, incluyendo una mejorada fotoestabilidad. En donde x e y son números enteros seleccionados, de modo independiente, de 0 ó 1; y B es un grupo puente $*(CR^{16}R^{17})_q-(CR^{18}R^{19})_r-(CR^{20}R^{21})_s-L_t-(CR^{22}R^{23})_u-(CR^{24}R^{25})_v-(CR^{26}R^{27})_w-$, en donde el asterisco denota unión con A; y q, r, s, u, v, y w son números enteros seleccionados, de modo independiente, de 0, 1 ó 2; y t es un número entero seleccionado de 0 y 1. A, D, B, G, M, R a R¹¹, y R¹⁶ a R²⁷, inclusive, se describen por completo en la presente. Además, se divulgan composiciones que comprenden una

cantidad de eficacia insecticida de al menos un compuesto de la fórmula I y métodos de control de insectos, que comprenden la aplicación de dichas composiciones a un sitio en donde los insectos están presentes o se espera que estén presentes.

DERIVADOS DE DIHIDROBENZOFURANO Y DIHIDROBENZOPIRANO
INSECTICIDAS SUSTITUIDOS CON (DIHALOPROPENIL)FENILALQUILO

La presente solicitud reivindica el beneficio de la solicitud provisoria de U.S. N.º 60/466,674, presentada el 30 de abril de 2003.

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a nuevos compuestos y a su uso para controlar insectos y ácaros. En particular, se refiere a derivados de dihidrobenzofurano y dihidrobenzopirano sustituidos con (dihalopropenil)fenilalquilo y a sus sales aceptables en agricultura, a composiciones que los contienen y a sus métodos de uso para controlar insectos y ácaros.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Es bien sabido que los insectos en general pueden causar daño significativo, no sólo a las cosechas agrícolas tales como trigo, maíz, porotos de soja, papas y algodón, sino también, por ejemplo, a estructuras y céspedes, en donde el daño es causado por insectos del suelo, tales como termitas y gusanos blancos. Dicho daño puede dar como resultado la pérdida de millones de dólares por el valor asociado con determinado cultivo, césped o estructura. Los insecticidas y acaricidas son de utilidad para controlar esos insectos y ácaros.

Numerosas patentes y publicaciones describen una variedad de compuestos de dihalopropeno de los que se informa que tienen actividad insecticida y acaricida. Por ejemplo, la patente de los Estados Unidos N.º 5.922.880 describe ciertos compuestos de dihalopropeno que contienen grupos en anillos heterocíclicos opcionalmente sustituidos para el uso como insecticidas y acaricidas. Ejemplos de anillo heterocíclico en el grupo anillo heterocíclico opcionalmente sustituido son isoxazol, tiazol, 1,3,4-tiadiazol, pirrol, furano, tiofeno, pirrol, imidazol, 1,2,3-triazol, 1,2,4-triazol, 1,2,3,4-tetrazol, piridina, piridazina, pirimidina, pirazina, 1,2,4-triazina, 1,3,5-triazina, indol, benzofurano, tianaftaleno, indazol, bencimidazol, benzotriazol, benzisoxazol, benzoxazol, benzotiazol, quinolina, isoquinolina, quinoxalina, quinazol, piperidina, piperazina, tetrahidrofurano, tetrahidropirano, pirazolina, Ftalimida, dioxano, dioxolano y benzodioxolano (columna 3, líneas 15-25).

Los insecticidas que contienen sustituyentes de dihidrobenzofuranilo también son conocidos en el arte. Ver, al respecto, las patentes U.S. 3,474,170 y 3,474,171 que divulgan ésteres de dihidrobenzofuranilo de ácidos carbámicos.

Además de la actividad contra plagas blanco, un pesticida comercialmente viable necesita satisfacer una cantidad de criterios adicionales que incluyen, entre otros, costos de producción, impacto medioambiental, toxicidad en mamíferos,

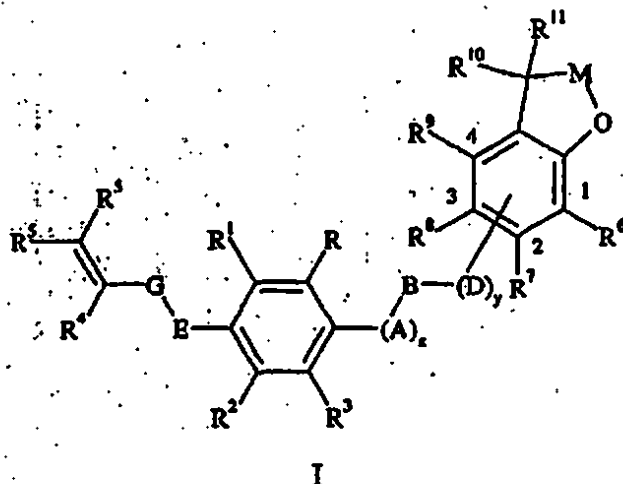
falta de efectos no deseables en cultivos blanco y determinadas características físicas. Las características físicas deseables para que un compuesto se use en un ambiente a la intemperie incluyen, *inter alia*, la estabilidad fotoquímica en las condiciones del campo. Los insecticidas y acaricidas fotoestables, es decir, aquellos que no se descomponen o degradan cuando se los expone a la luz solar, son ventajosos en cuanto proveen una actividad insecticida y acaricida a largo plazo, que aumenta la efectividad del compuesto activo.

Son bien conocidos los problemas de eficacia asociados con los pesticidas que tienen una fotostabilidad limitada. Por ejemplo, Clough et al. (Fungicidal β -Methoxyacrylates; Synthesis and Chemistry of Agrochemicals, ACS Symposium Series 504, Chapter 34 (1992)) describe una actividad fungicida decepcionante de ciertos compuestos cuando se ensayan a la luz y los esfuerzos por sintetizar fungicidas con mayor fotoestabilidad. En otro ejemplo, Shiokawa et al. (Chloronicotinyl Insecticides: Development of Imidacloprid; Eighth International Congress of Pesticide Chemistry-Options 2000, ACS Publication 1995) describe las longitudes de onda de la luz solar que alcanzan la superficie de la tierra que pueden causar la fotodegradación de ciertos compuestos como son los insecticidas de nitrometileno y otros compuestos.

De acuerdo con ello, sigue habiendo una continua demanda de nuevos insecticidas y acaricidas que sean seguros, más efectivos, por ejemplo más fotoestables, y menos costosos para preparar en escala comercial.

SÍNTESIS DE LA INVENCION

De acuerdo con la presente invención, ahora se halló que determinados compuestos de dihalopropenilfenilalquilo que contienen un heterociclo benzocondensado sustituido, en donde el heterociclo es un anillo saturado de 5 ó 6 miembros que contiene un átomo de oxígeno (es decir, un dihidrobenzofurano o un dihidrobenzopirano) son activos en el control de insectos y ácaros. Además, estos compuestos son, de modo inesperado, fotoquímicamente estables. Los nuevos compuestos están representados por la siguiente fórmula general I:



en donde

-R y R³ están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, halógeno, hidroxilo, alquilo (C₁-C₃), cicloalquilo (C₃-C₆), alqueno (C₂-C₅), alquino (C₂-C₃), haloalquilo (C₁-C₃), alcoxilo (C₁-C₃), haloalcoxilo (C₁-C₃), alquiltio (C₁-C₃), haloalquiltio (C₁-C₃), alquilsulfonilo (C₁-C₃), haloalquilsulfonilo (C₁-C₃), ciano, nitro; amino opcionalmente sustituido, en donde el sustituyente opcional se selecciona de alquilo (C₁-C₄), alquilcarbonilo (C₁-C₃) y alcoxycarbonilo (C₁-C₃); imidazolilo opcionalmente sustituido, imidazolinilo opcionalmente sustituido, oxazolinilo opcionalmente sustituido, oxazolilo opcionalmente sustituido, oxadiazolilo opcionalmente sustituido, tiazolilo opcionalmente sustituido, pirazolilo opcionalmente sustituido, triazolilo opcionalmente sustituido, furanilo opcionalmente sustituido, tetrahydrofuranilo opcionalmente sustituido, dioxolanilo opcionalmente sustituido, dioxanilo opcionalmente sustituido, -C(=J)-K y -C(R¹²)-Q-R¹³, en donde el sustituyente opcional está seleccionado de alquilo (C₁-C₄), haloalquilo (C₁-C₄), alcoxilo (C₁-C₄), alcoxilo (C₁-C₄)alquilo (C₁-C₄), cicloalquilo (C₃-C₆), alqueno (C₂-C₅), alquino (C₂-C₃), ciano, nitro y arilo; en donde

- J está seleccionado de O, S, NR^{14} y NOR^{14} , en donde R^{14} es hidrógeno, alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_4$), haloalquilo ($\text{C}_1\text{-C}_4$), arilo y arilalquilo ($\text{C}_1\text{-C}_4$);
- K está seleccionado de hidrógeno, alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_3$), haloalquilo ($\text{C}_1\text{-C}_3$), alcoxi ($\text{C}_1\text{-C}_3$), alquilamino ($\text{C}_1\text{-C}_3$) y dialquilamino ($\text{C}_1\text{-C}_3$);
- Q está seleccionado de O, S y NR^{14} , en donde R^{14} es como se describió con anterioridad;
- R^{12} y R^{13} están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_4$) y haloalquilo ($\text{C}_1\text{-C}_4$), y R^{12} y R^{13} pueden tomarse junto con $-\text{T}(\text{CHR}^{14})_m-$, en donde m es un número entero de 2 a 4; T está seleccionado de O, S y NR^{14} , en donde R^{14} es como se describió con anterioridad;
- $-\text{R}^1$ y R^2 están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, halógeno y alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_3$);
- $-\text{R}^4$ es hidrógeno;
- $-\text{R}^5$, s están seleccionados, de modo independiente, de halógeno;
- E está seleccionado de CH_2 , O, S y NR^{15} , en donde R^{15} está seleccionado de hidrógeno, alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_3$), alcoxi ($\text{C}_1\text{-C}_3$)-alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_3$), arilalquilo ($\text{C}_1\text{-C}_3$), alquenil ($\text{C}_2\text{-C}_4$)-alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_3$), haloalquenil ($\text{C}_2\text{-C}_4$)-alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_3$), dialquil ($\text{C}_1\text{-C}_3$)-fosfonato, formilo, alquilcarbonilo ($\text{C}_1\text{-C}_3$), haloalquilcarbonilo ($\text{C}_1\text{-C}_3$),

alcóxi (C₁-C₃)-alquilcarbonilo (C₁-C₃), arilcarbonilo y alquilsulfonilo (C₁-C₃);

-G está seleccionado de O, S, CH₂O* y (CH₂)_n, en donde el asterisco denota la unión con E, y n es un número entero seleccionado de 1, 2 y 3, con la condición de que E y G no sean simultáneamente O o S,

-x es un número entero seleccionado de 0 ó 1; y cuando x es 1,

-A está seleccionado de O, S(O)_p y -NR¹⁵, en donde p es un número entero seleccionado de 0, 1 y 2, y R¹⁵ es como se describió con anterioridad;

-B es un grupo de puente,

* (CR¹⁶R¹⁷)_q-(CR¹⁸R¹⁹)_r-(CR²⁰R²¹)_s-L_t-(CR²²R²³)_u-(CR²⁴R²⁵)_v-(CR²⁶R²⁷)_w-, en donde el asterisco denota unión en A; q, r, s, u, v y w son números enteros seleccionados, de modo independiente, de 0, 1 y 2; y

cuando q, r, s, u, v y w son 1 ó 2,

R¹⁶ a R²⁷, inclusive, están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, alquilo (C₁-C₃), haloalquilo (C₁-C₃), alcóxi (C₁-C₃)-alquilo (C₁-C₃) y cicloalquilo (C₃-C₆);

t es un número entero seleccionado de 0 ó 1; y

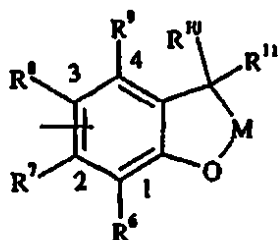
cuando t es 1,

L está seleccionado de CH=CH; O, S(O)_p; OS(O)₂, S(O)₂O, NR²⁸; N(óxido)R²⁸; NR²⁸SO₂; NR²⁸C(=O)NR²⁹; Si(CH₃)₂;

$C(=O)$, $OC(=O)$, $NHC(=O)$; $ON=CH$; $HC=NO$; $C(=O)O$; $C(=O)NH$; $C(=NOR^{14})$ y $[CR^{30}R^{31}]_2$, en donde p es como se describió con anterioridad, R^{28} y R^{29} están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, alquilo (C_1-C_3), alquilsulfonilo (C_1-C_3), alquilcarbonilo (C_1-C_3), alquenilo (C_2-C_5) y alquinilo (C_2-C_5); z es un número entero seleccionado de 1 ó 2; y R^{30} y R^{31} están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno y alquilo (C_1-C_3);

-y es un número entero seleccionado de 0 ó 1; y cuando y es 1,

-D está seleccionado de 0; $S(O)_p$; y NR^{15} , en donde p y R^{15} son como se describieron previamente, en donde D está unido al resto del anillo benzocondensado representado en la fórmula I en cualquiera de las posiciones 1-, 2-, 3- o 4- designadas:



en donde

$-R^6$, R^7 , R^8 y R^9 están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, halógeno, alquilo (C_1-C_4), cicloalquilo (C_3-C_6), alquenilo (C_2-C_5), alquinilo (C_2-C_5), haloalquilo (C_1-C_4), alcoxi (C_1-C_4), haloalcoxi (C_1-C_4), alquiltio (C_1-C_4),

haloalquiltio (C₁-C₄), alquilsulfonilo (C₁-C₄),
haloalquilsulfonilo (C₁-C₄), ciano, nitro, arilo,
alquilcarbonilamino, arilcarbonilamino y alcoxi (C₁-
C₄)carbonilamino;

-R¹⁰ y R¹¹ están seleccionados, de modo independiente, de
hidrógeno, halógeno, hidroxilo, alquilo, haloalquilo, alcoxi,
o R¹⁰ y R¹¹ tomados juntos son =O que forman un grupo carbonilo;
u

-OCH₂CH₂O- o -SCH₂CH₂S- que forman un grupo cetal o tiocetal; o
NOR¹⁵ que forman una oxima, en donde R¹⁵ es como se describió
con anterioridad;

-M está seleccionado de *C(R³²R³³) y *C(R³²R³³)C(R³⁴R³⁵), en donde
el asterisco indica una unión con O y, en donde R³² a R³⁵ están
seleccionados de halógeno, alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄)-
alquilo (C₁-C₄) y haloalquilo (C₁-C₄);

y sus sales aceptables en agricultura.

Compuestos preferidos son los derivados de
dihidrobenzofurano sustituidos, es decir, aquellos en donde M
es *C(R³²R³³) y, en donde R³² y R³³ son iguales y están
seleccionados de alquilo, en particular metilo, y halo, en
particular flúor.

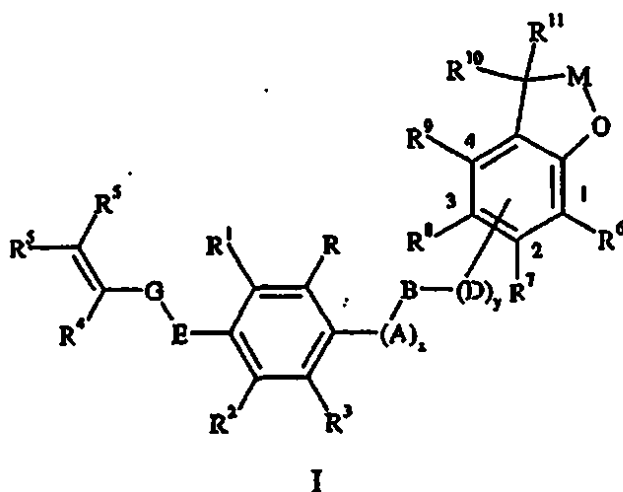
La presente invención también incluye composiciones que
contienen una cantidad de eficacia insecticida de al menos un
compuesto de la fórmula I, y opcionalmente, una cantidad

efectiva de al menos un segundo compuesto, con al menos un portador compatible desde un punto de vista insecticida.

La presente invención también incluye métodos para controlar insectos, en una superficie en la que se desea un control, que comprenden la aplicación de una cantidad de eficacia insecticida de la composición anterior en el sitio donde se hallan los cultivos o en otras superficies, en donde los insectos están presentes o se espera que estén presentes.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a determinados compuestos insecticidas y acaricidas nuevos y útiles, a saber derivados de dihidrobenzofuranos y dihidrobenzopiranos sustituidos con (dihalopropenil)fenilalquilo (de ahora en más denominados "compuestos de la fórmula I") tal como se indica en la fórmula general I:



en donde

-R y R³ están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, halógeno, hidroxí, alquilo (C₁-C₃), cicloalquilo (C₃-C₆), alqueno (C₂-C₅), alquino (C₂-C₅), haloalquilo (C₁-C₃), alcoxi (C₁-C₃), haloalcoxi (C₁-C₃), alquiltio (C₁-C₃), haloalquiltio (C₁-C₃), alquilsulfonilo (C₁-C₃), haloalquilsulfonilo (C₁-C₃), ciano, nitro; amino opcionalmente sustituido, en donde el sustituyente opcional se selecciona de alquilo (C₁-C₄), alquilcarbonilo (C₁-C₃) y alcóxicarbonilo (C₁-C₃); imidazolilo opcionalmente sustituido, imidazolinilo opcionalmente sustituido, oxazolinilo opcionalmente sustituido, oxazolilo opcionalmente sustituido, oxadiazolilo opcionalmente sustituido, tiazolilo opcionalmente sustituido, pirazolilo opcionalmente sustituido, triazolilo opcionalmente sustituido, furanilo opcionalmente sustituido, tetrahidrofuranilo opcionalmente sustituido, dioxolanilo opcionalmente sustituido, dioxanilo opcionalmente sustituido, -C(=J)-K y -C(R¹²)-Q-R¹³, en donde el sustituyente opcional está seleccionado de alquilo (C₁-C₄), haloalquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), alcoxí (C₁-C₄)alquilo (C₁-C₄), cicloalquilo (C₃-C₆), alqueno (C₂-C₅), alquino (C₂-C₅), ciano, nitro y arilo; en donde

- J está seleccionado de O, S, NR^{14} y NOR^{14} , en donde R^{14} es hidrógeno, alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_4$), haloalquilo ($\text{C}_1\text{-C}_4$), arilo y arilalquilo ($\text{C}_1\text{-C}_4$);
- K está seleccionado de hidrógeno, alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_3$), haloalquilo ($\text{C}_1\text{-C}_3$), alcoxi ($\text{C}_1\text{-C}_3$), alquilamino ($\text{C}_1\text{-C}_3$) y dialquilamino ($\text{C}_1\text{-C}_3$);
- Q está seleccionado de O, S y NR^{14} , en donde R^{14} es como se describió con anterioridad;
- R^{12} y R^{13} están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_4$) y haloalquilo ($\text{C}_1\text{-C}_4$), y R^{12} y R^{13} pueden tomarse junto con $-\text{T}(\text{CHR}^{14})_m-$, en donde m es un número entero de 2 a 4; T está seleccionado de O, S y NR^{14} , en donde R^{14} es como se describió con anterioridad;
- $-\text{R}^1$ y R^2 están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, halógeno y alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_3$);
- $-\text{R}^4$ es hidrógeno;
- $-\text{R}^5$, s están seleccionados, de modo independiente, de halógeno;
- E está seleccionado de CH_2 , O, S y NR^{15} , en donde R^{15} está seleccionado de hidrógeno, alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_3$), alcoxi ($\text{C}_1\text{-C}_3$)-alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_3$), arilalquilo ($\text{C}_1\text{-C}_3$), alquenal ($\text{C}_2\text{-C}_4$)-alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_3$), haloalquenal ($\text{C}_2\text{-C}_4$)-alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_3$), dialquil ($\text{C}_1\text{-C}_3$)-fosfonato, formilo, alquilcarbonilo ($\text{C}_1\text{-C}_3$), haloalquilcarbonilo ($\text{C}_1\text{-C}_3$),

alcoxi (C₁-C₃)-alquilcarbonilo (C₁-C₃), arilcarbonilo y alquilsulfonilo (C₁-C₃);

-G está seleccionado de O, S, CH₂O* y (CH₂)_n, en donde el asterisco denota la unión con E, y n es un número entero seleccionado de 1, 2 y 3, con la condición de que E y G no sean simultáneamente O o S,

-x es un número entero seleccionado de 0 ó 1; y cuando x es 1,

-A está seleccionado de O, S(O)_p y -NR¹⁵, en donde p es un número entero seleccionado de 0, 1 y 2, y R¹⁵ es como se describió con anterioridad;

-B es un grupo de puente,

* (CR¹⁶R¹⁷)_q-(CR¹⁸R¹⁹)_r-(CR²⁰R²¹)_s-L_t-(CR²²R²³)_u-(CR²⁴R²⁵)_v-(CR²⁶R²⁷)_w-, en donde el asterisco denota unión en A; q, r, s, u, v y w son números enteros seleccionados, de modo independiente, de 0, 1 y 2; y

cuando q, r, s, u, v y w son 1 ó 2,

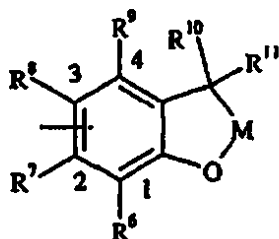
R¹⁶ a R²⁷, inclusive, están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, alquilo (C₁-C₃), haloalquilo (C₁-C₃), alcoxi (C₁-C₃)-alquilo (C₁-C₃) y cicloalquilo (C₃-C₆);

t es un número entero seleccionado de 0 ó 1; y

cuando t es 1,

L está seleccionado de CH=CH; O, S(O)_p; OS(O)₂, S(O)₂O, NR²⁸; N(óxido)R²⁸; NR²⁸SO₂; NR²⁸C(=O)NR²⁹; Si(CH₃)₂;

$C(=O)$, $OC(=O)$, $NHC(=O)$; $ON=CH$; $HC=NO$; $C(=O)O$;
 $C(=O)NH$; $C(=NOR^{14})$ y $[CR^{30}R^{31}]_2$, en donde p es como se
 describió con anterioridad, R^{28} y R^{29} están
 seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno,
 alquilo (C_1-C_3), alquilsulfonilo (C_1-C_3),
 alquilcarbonilo (C_1-C_3), alquenilo (C_2-C_5) y alquinilo
 (C_2-C_5); z es un número entero seleccionado de 1 ó 2;
 y R^{30} y R^{31} están seleccionados, de modo
 independiente, de hidrógeno y alquilo (C_1-C_3);
 -y es un número entero seleccionado de 0 ó 1; y cuando y
 es 1,
 -D está seleccionado de O; $S(O)_p$; y NR^{15} , en donde p y R^{15} son
 como se describieron previamente, en donde D está unido al
 resto del anillo benzocondensado representado en la fórmula I
 en cualquiera de las posiciones 1-, 2-, 3- o 4- designadas:



en donde

$-R^6$, R^7 , R^8 y R^9 están seleccionados, de modo independiente, de
 hidrógeno, halógeno, alquilo (C_1-C_4), cicloalquilo (C_3-C_6),
 alquenilo (C_2-C_5), alquinilo (C_2-C_5), haloalquilo (C_1-C_4),
 alcoxi (C_1-C_4), haloalcoxi (C_1-C_4), alquiltio (C_1-C_4),

haloalquiltio (C₁-C₄), alquilsulfonilo (C₁-C₄),
 haloalquilsulfonilo (C₁-C₄), ciano, nitro, arilo,
 alquilcarbonilamino, arilcarbonilamino y alcoxi (C₁-
 C₄)carbonilamino;

-R¹⁰ y R¹¹ están seleccionados, de modo independiente, de
 hidrógeno, halógeno, hidroxilo, alquilo, haloalquilo, alcoxi,
 o R¹⁰ y R¹¹ tomados juntos son =O que forman un grupo carbonilo;
 u

-OCH₂CH₂O- o -SCH₂CH₂S- que forman un grupo cetel o tiocetel; o
 NOR¹⁵ que forman una oxima, en donde R¹⁵ es como se describió
 con anterioridad;

-M está seleccionado de *C(R³²R³³) y *C(R³²R³³)C(R³⁴R³⁵), en donde
 el asterisco indica una unión con O y, en donde R³² a R³⁵ están
 seleccionados de halógeno, alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄)-
 alquilo (C₁-C₄) y haloalquilo (C₁-C₄);

y sus sales aceptables en agricultura.

Los compuestos preferidos de la fórmula I son aquellos en
 los que

R y R³ están seleccionados, de modo independiente, de halógeno
 y alquilo (C₁-C₃);

R¹, R², y R⁴ son hidrógeno;

R⁵, s están seleccionados, de modo independiente, de cloro,
 bromo y flúor;

E es O;

G es (CH₂)_n, en donde n es 1;

x es 1, y A es O;

y

cuando q, r, s, u, v y w son 1 ó 2, R^{16} a R^{27} , inclusive, son hidrógeno;

t es 0 ó 1,

y

cuando t es 1, L está seleccionado de O, $OC(=O)$, $NHC(=O)$, $ON=CH$, y $CH=NO$;

y es 1, y D está seleccionado de O; $S(O)_p$; y NR^{15} , en donde p es 0, y R^{15} está seleccionado de hidrógeno, alquilo (C_1-C_3), arilalquilo (C_1-C_3), alquenil (C_2-C_4)-alquilo (C_1-C_3), y haloalquenil (C_2-C_4)-alquilo (C_1-C_3), en donde D está unido con el resto benzocondensado representado en la fórmula I en la posición 1 ó 4 designada;

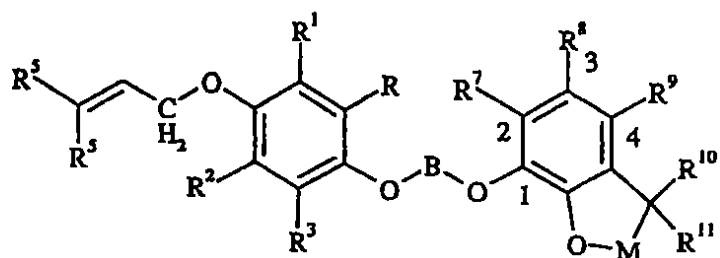
R^6 , R^7 , R^8 y R^9 están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, halógeno, haloalquilo (C_1-C_4) y nitro;

R^{10} y R^{11} son hidrógeno, o R^{10} y R^{11} tomados juntos son $=O$ que forman un grupo carbonilo;

y

M es $C(R^{32}R^{33})$, en donde R^{32} y R^{33} son, de modo independiente, alquilo (C_1-C_4).

Los compuestos de particular preferencia son aquellos de la fórmula II



Fórmula II

en donde:

-R¹ y R² son hidrógeno;

-R y R³ están seleccionados de halógeno, en especial cloro, y alquilo (C₁ a C₃), en especial metilo;

-R⁵ es halógeno, en especial cloro o bromo;

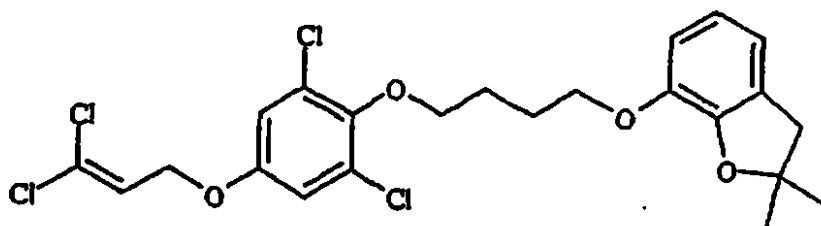
-R⁷, R⁸ y R⁹ son hidrógeno, halógeno, haloalquilo o nitro, en especial hidrógeno;

-R¹⁰ y R¹¹ son hidrógeno o tomados juntos son =O, en especial hidrógeno;

-B es (CH₂)ₙ, en donde n es un número entero de 2 a 6; y

-M es C(R³²R³³), en donde R³²R³³ son halógeno o alquilo (C₁-C₄), en especial alquilo C₁ a C₄ y con máxima preferencia, metilo.

Los compuestos de la fórmula II de máxima preferencia son aquellos en donde R, R³, y R⁵ son cloro; n es 3 ó 4 y R³² y R³³ son alquilo C₁ a C₄. Un compuesto de especial preferencia es aquel que tiene la estructura de la fórmula III que sigue:



III

a saber 5-(3,3-dicloroprop-2-eniloxi)-2-[4-(2,2-dimetil(2,3-dihidrobenczo[2,3-b]furan-7-iloxi))butoxi]-1,3-diclorobenceno.

La presente invención incluye el uso de dichos enantiomorfos, polimorfos, tautómeros, sales y complejos metálicos. Las sales y los complejos metálicos aceptables para la agricultura incluyen, sin limitaciones, por ejemplo, sales de amonio, las sales de ácidos orgánicos e inorgánicos, tales como ácidos clorhídrico, ácido sulfónico, ácido etansulfónico, ácido trifluoroacético, ácido metilbencensulfónico, ácido fosfórico, ácido glucónico, ácido pamoico y otras sales ácidas, los complejos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, por ejemplo, con sodio, potasio, litio, magnesio, calcio, y otros metales.

Los métodos de la presente invención comprenden causar la administración de una cantidad de eficacia insecticida de un compuesto de la fórmula I a insectos, con el fin de matarlos o controlarlos. Las cantidades de eficacia insecticidas preferidas son aquellas suficientes para matar el insecto. Dentro del alcance de la presente invención, se incluye causar la presencia de un compuesto de la fórmula I dentro de los

insectos al poner en contacto a los insectos con un derivado de dicho compuesto, en donde el derivado se convierte dentro del insecto en un compuesto de la fórmula I. La presente invención incluye el uso de dichos compuestos, que se denominan proinsecticidas.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a composiciones que contienen una cantidad de eficacia insecticida de al menos un compuesto de la fórmula I.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a composiciones que contienen una cantidad de eficacia insecticida de al menos un compuesto de fórmula I, y una cantidad efectiva de al menos un segundo compuesto.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a métodos para controlar insectos por aplicación de una cantidad de eficacia insecticida de una composición como se estableció con anterioridad a cultivos tales como, sin limitaciones, cereales, algodón, vegetales y frutas, u otras áreas en donde están presentes los insectos o se espera su presencia.

La presente invención también incluye el uso de los compuestos y las composiciones establecidas en la presente para el control de especies de insectos no agrícolas, por ejemplo, termitas de madera seca y termitas subterráneas; además del uso como agentes farmacéuticos. En el campo de la medicina veterinaria, se espera que los compuestos de la presente invención sean efectivos contra ciertos endoparásitos

y ectoparásitos, tales como insectos y gusanos, que son predadores de animales. Entre los ejemplos de dichos parásitos animales se incluyen, sin limitaciones, *Gastrophilus* spp., *Stomoxys* spp., *Trichodectes* spp., *Rhodnius* spp., *Ctenocephalides canis*, y otras especies.

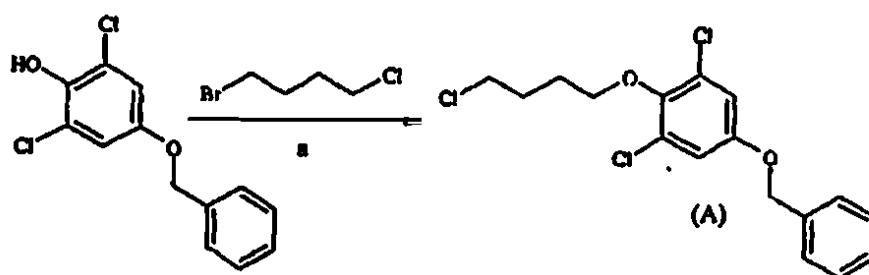
Tal como se usa en esta memoria descriptiva y a menos que se indique otra cosa, los términos sustituyentes "alquilo" y "alcoxi", usados solos o como parte de un resto de mayor tamaño, incluyen cadenas lineales o ramificadas de al menos uno o dos átomos de carbono, como sea adecuado para el sustituyente, y de preferencia hasta 12 átomos de carbono, con mayor preferencia hasta diez átomos de carbono, con máxima preferencia de hasta siete átomos de carbono. Los términos "alquenilo" y "alquinilo" usados solos o como parte de un resto de mayor tamaño, incluyen cadenas lineales o ramificadas de al menos dos átomos de carbono que contienen al menos un doble enlace o triple enlace carbono-carbono, y de preferencia hasta 12 átomos de carbono, con mayor preferencia hasta diez átomos de carbono, con máxima preferencia de hasta siete átomos de carbono. El término "arilo" se refiere a una estructura de anillo aromático, incluso anillos fusionados, con seis a diez átomos de carbono, por ejemplo, fenilo o naftilo. El término "heteroarilo" se refiere a una estructura en anillo aromático, incluso anillos fusionados, en los cuales al menos uno de los átomos es distinto de carbono, por

ejemplo, y sin limitaciones, azufre, oxígeno, o nitrógeno. El término "análisis por GC" se refiere al análisis por cromatografía de gas; mientras que el término "análisis por TLC" se refiere a análisis por cromatografía en capa fina, por ejemplo de una mezcla de reacción. El término "HPLC" se refiere a cromatografía líquida de alta presión, y se refiere, por ejemplo a un método para separar componentes de una mezcla de reacción. El término "DMF" se refiere a N,N-dimetilformamida. El término "THF" se refiere a tetrahidrofurano. El término "halógeno" o "halo" se refiere a flúor, bromo, yodo o cloro. El término "temperatura ambiente" a menudo abreviado "TA", por ejemplo, en referencia a la temperatura de una mezcla de reacción química, se refiere a la temperatura en el rango de 20 °C a 30 °C. El término "insecticida" o "acaricida", "insecticidas" o "acaricidas" se refiere a un compuesto de la presente invención, solo o en mezcla con al menos uno de un segundo compuesto, o con al menos un portador compatible, que causa la destrucción o la inhibición de la acción de insectos o ácaros. El término "seleccionado de modo independiente de" tal como se estableció con anterioridad y en la sección de las reivindicaciones de la presente memoria descriptiva se refiere a la posibilidad de que los restos, por ejemplo R⁵, s, puedan ser iguales o puedan ser diferentes dentro del grupo en el que se hace la selección.

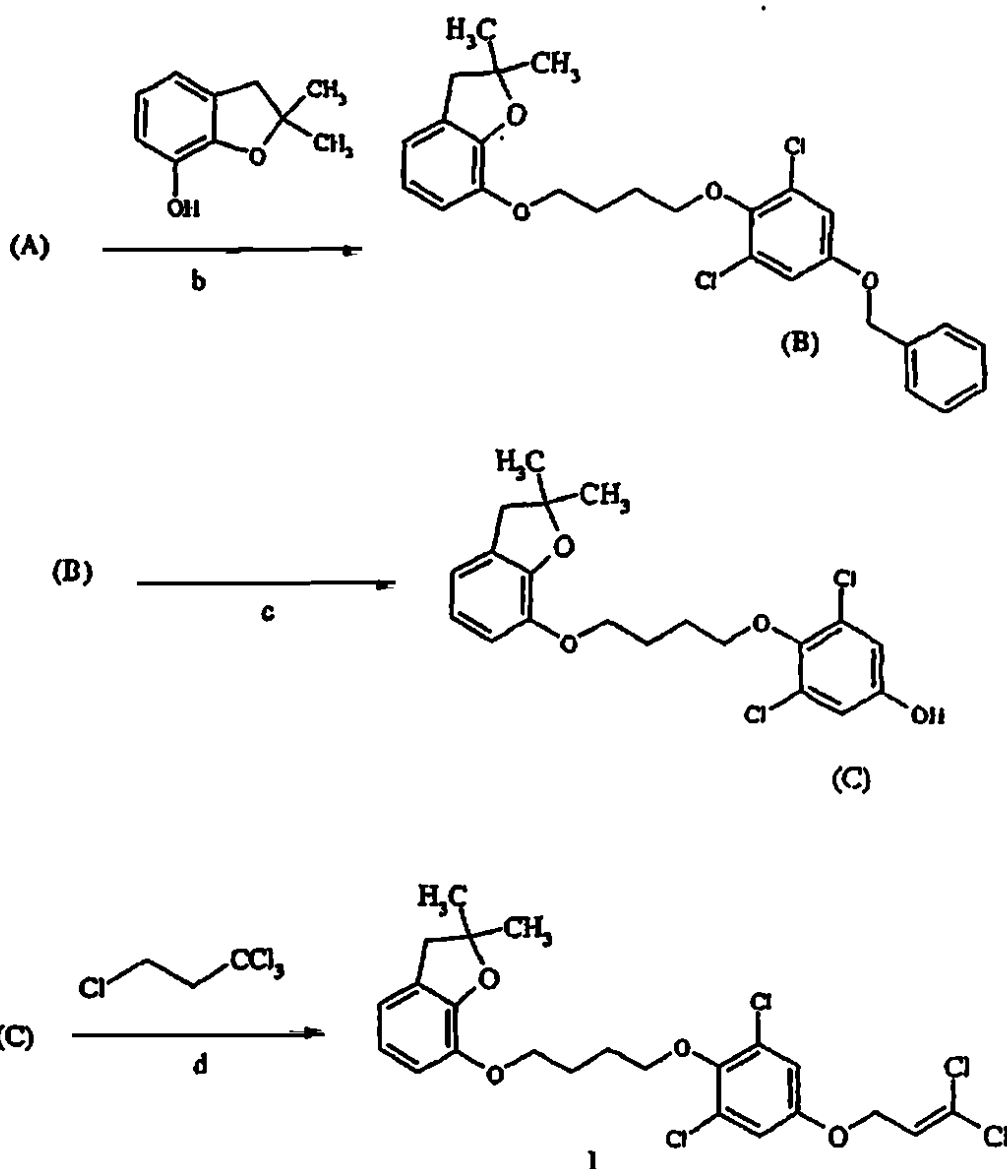
Los derivados de arilalqueno sustituidos de la fórmula I se pueden sintetizar mediante métodos que son individualmente conocidos por los especialistas en el arte a partir de compuestos intermediarios disponibles.

El Esquema 1 que figura a continuación ilustra un procedimiento general para sintetizar compuestos de arilalqueno sustituidos de la fórmula I, *inter alia*, donde, por ejemplo, R^1 , R^2 , R^4 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} y R^{11} son hidrógeno; R , R^3 y R^5 , s son cloro; M es $-C(R^{32}R^{33})-$, en donde R^{32} y R^{33} son metilo; q, r, s y u son 1, en donde R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} y R^{23} son hidrógeno, t, v y w son 0; x e y son 1; A, D y E son 0, en donde D está unido con el anillo benzocondensado en la posición designada como 1; y G es $(CH_2)_n$, en donde n es 1.

Esquema 1



Un compuesto conocido



Compuesto 12

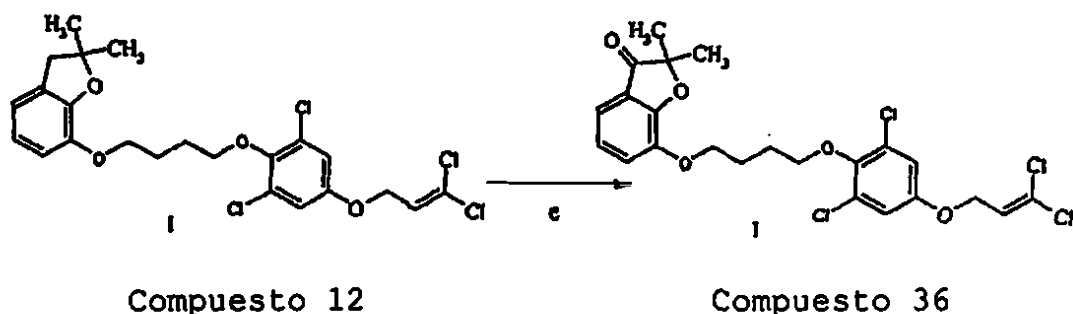
a) K_2CO_3 /DMF/TA b) K_2CO_3 /DMF/80 °C c) H_2 /10% de Pd sobre carbón/EtOH d) K_2CO_3 /DMF/80 °C

En una primera etapa tal como se representa en el Esquema 1, se hizo reaccionar un fenol apropiadamente sustituido, por ejemplo, compuesto conocido 2,6-dicloro-4-fenilmetoxifenol, en condiciones básicas con un derivado de haloalcano de una

longitud de cadena de carbonos deseada, por ejemplo 1-bromo-4-clorobutano, para unir el grupo puente B, obteniendo el correspondiente 1,3-dicloro-2-(4-clorobutoxi)-5-(fenilmetoxi)benceno (A). El intermediario (A) se hizo reaccionar luego en condiciones básicas, por ejemplo, con el compuesto conocido 2,2-dimetil-2,3dihidrobenczo[b]furan-7-ol, para unir el resto D, así como el anillo benzocondensado, obteniendo el correspondiente 2-[4-(2,2-dimetil-(2,3-dihidrobenczo[2,3-b]furan-7-iloxi))butoxi]-1,3-dicloro-5-(fenilmetoxi)benceno (B). El intermediario (B), por ejemplo 2-[4-(2,2-dimetil-(2,3-dihidrobenczo[2,3-b]furan-7-iloxi))butoxi]-1,3-dicloro-5-(fenilmetoxi)benceno, como se determinó con anterioridad, se reduce luego con gas hidrógeno en presencia de un catalizador, por ejemplo 10% de paladio sobre carbón, proporcionando el correspondiente 4-[4-(2,2-dimetil-(2,3-dihidrobenczo[2,3-b]furan-7-iloxi))butoxi]-3,5-diclorofenol (C). El intermediario (C) se hizo reaccionar luego en condiciones básicas, por ejemplo, con 1,1,1,3-tetracloropropano, que simultáneamente se deshidrohalogena, introduciendo así el resto $-E-G-C(R^4)=C(R^5)(R^5)$ en la molécula para proporcionar el Compuesto 12, un nuevo compuesto de la fórmula I. El Ejemplo 1 representado más abajo proporciona un método detallado de cómo se preparó el Compuesto 12 indicado en el Esquema 1.

El Esquema 2 que figura a continuación ilustra un procedimiento general para sintetizar derivados de arilalqueno sustituidos de la fórmula I, *inter alia*, donde, por ejemplo, R^1 , R^2 , R^4 , R^7 , R^8 y R^9 son hidrógeno; R^{10} y R^{11} se toman junto con O para formar un grupo carbonilo; R , R^3 y R^5 , s son cloro; M es $-C(R^{32}R^{33})-$, en donde R^{32} y R^{33} son metilo; q, r, s y u son 1, en donde R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} y R^{23} son hidrógeno, t, v y w son 0; x e y son 1; A, D y E son O, donde D está unido con el anillo benzocondensado en la posición 1 designada; y G es $(CH_2)_n$, en donde n es 1.

Esquema 2



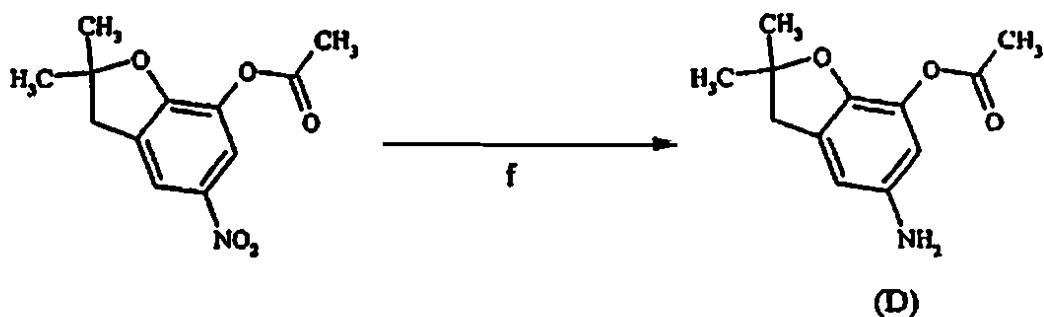
e) $K_2S_2O_8/CuSO_4/CH_3CN/H_2O$

Tal como se indicó en el Esquema 2, se pueden hacer reaccionar determinados compuestos de la presente invención, es decir, compuestos de la fórmula I, para proporcionar compuestos de la fórmula I. Por ejemplo, el Compuesto 12 se oxidó con persulfato de potasio y sulfato pentahidrato de

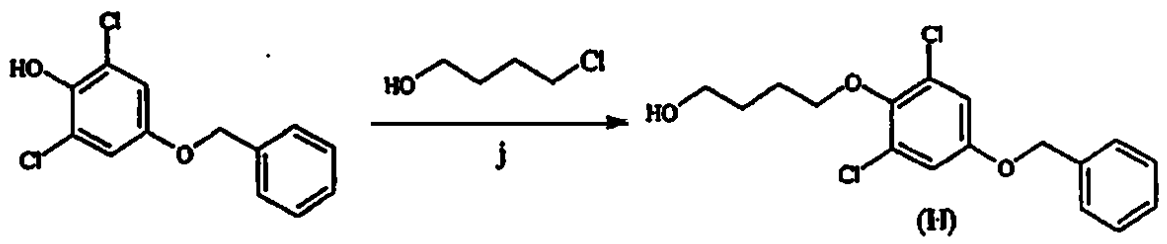
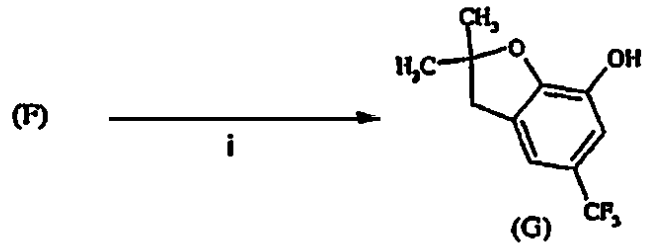
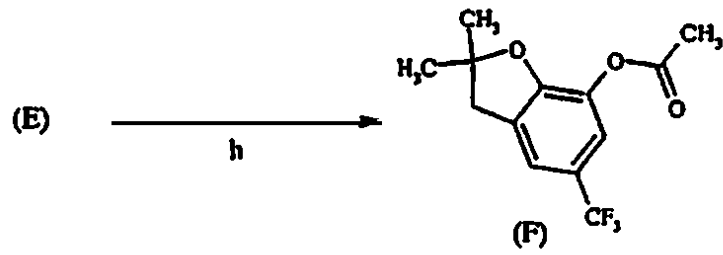
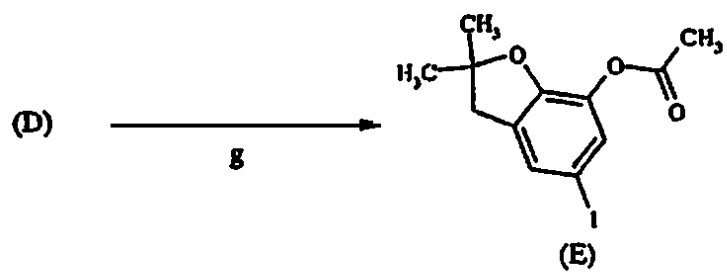
cobre, obteniendo el correspondiente derivado de cetona (Compuesto 36), en donde R^{10} y R^{11} se toman junto con O para formar un grupo carbonilo. El Ejemplo 2 representado más abajo proporciona un método detallado de cómo se preparó el Compuesto 36 indicado en el Esquema 2.

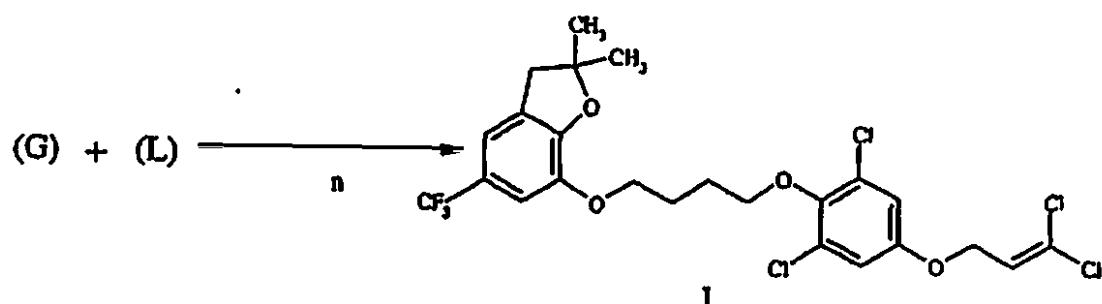
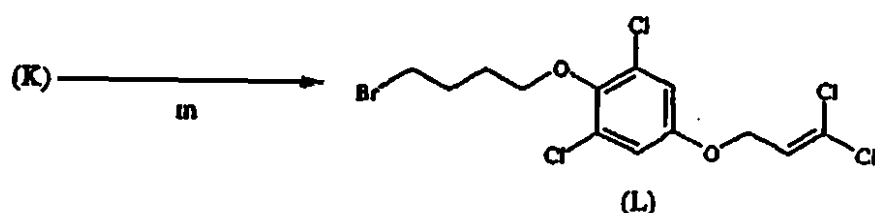
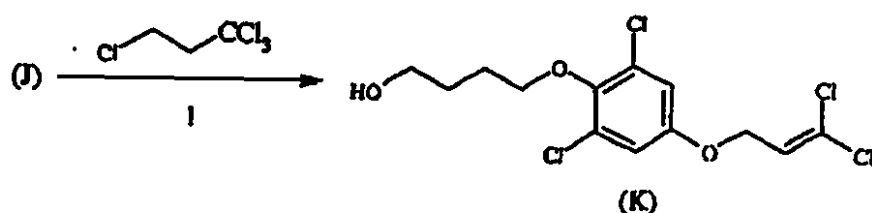
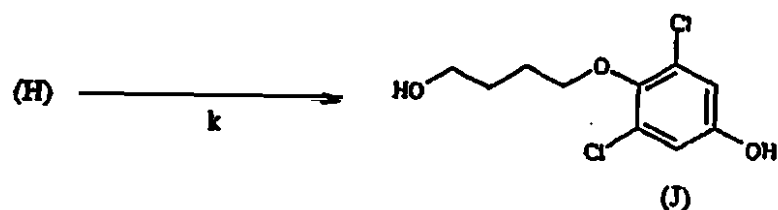
El Esquema 3 que figura a continuación ilustra un procedimiento general para sintetizar compuestos de arilalqueno sustituidos de la fórmula I, donde, por ejemplo, R^1 , R^2 , R^4 , R^{10} y R^{11} son hidrógeno; R^7 , R^8 o R^9 puede ser un sustituyente distinto de hidrógeno, por ejemplo R^8 es trifluorometilo; R , R^3 y R^5 , s son cloro; M es $-C(R^{32}R^{33})-$, en donde R^{32} y R^{33} son metilo; q, r, s y u son 1, en donde R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} y R^{23} son hidrógeno, t, v y w son 0; x e y son 1; A, D y E son 0, en donde D está unido con el anillo benzocondensado en la posición 1 designada; y G es $(CH_2)_n$, en donde n es 1;

Esquema 3



Compuesto conocido





Compuesto 20

f) H_2 /10% de Pd sobre C/EtOH g) I_2 /ter-BuONO/ CH_3CN /0 °C a TA h)
 $FSO_2CF_2CO_2CH_3$ /CuI/DMF/80 °C i) NaOH/ H_2O / CH_3OH /40 °C j)
 K_2CO_3 /DMF/80 °C k) H_2 /10% de Pd sobre C/EtOH l) K_2CO_3 /DMF/80°C
m) $(Ph)_3P/CBr_4/CH_2Cl_2$ n) K_2CO_3 /DMF/TA

El Esquema 3, tal como se representó, ofrece una ruta alternativa para los compuestos de la presente invención

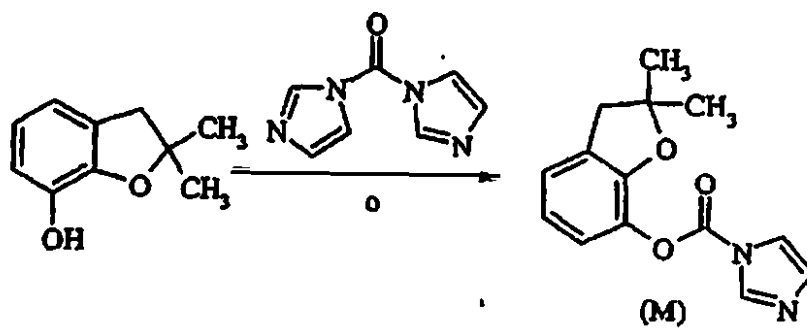
distinta de la ruta indicada en el Esquema 1. Esta ruta del Esquema 3 es especialmente útil para añadir un sustituyente a la benzo-porción del resto del anillo benzocondensado. De acuerdo con ello, en una primera serie de etapas, el compuesto conocido acetato de 2,2-dimetil-5-nitro-2,3-dihidrobenczo[2,3-b]furan-7-ilo se redujo por hidrogenación en condiciones catalíticas obteniendo el correspondiente intermediario de 5-amino (D). El intermediario (D) se trató luego con nitrito de ter-butilo, luego se halogenó, por ejemplo con yodo elemental, dando como resultado el correspondiente acetato de 5-yodo-2,2-dimetil-2,3-dihidrobenczo[2,3-b]furan-7-ilo (E). El intermediario (E) se haloalquilo, a su vez, con acetato de 2,2-difluoro-2-fluorosulfonilo y yoduro de cobre, proporcionando el correspondiente acetato de 2,2-dimetil-5-(trifluorometil)-2,3dihidrobenczo[2,3-b]furan-7-ilo (F), que a su vez se desprotegió tratándolo con una base fuerte, para obtener el correspondiente 2,2-dimetil-5-(trifluorometil)-2,3-dihidrobenczo[2,3-b]furan-7-ol (G).

En una segunda serie de etapas, se hizo reaccionar 2,6-dicloro-4-fenilmetoxifenol (compuesto conocido) en condiciones básicas, por ejemplo con 4-clorobutan-1-ol, como un medio para unir el grupo puente B, dando como resultado el correspondiente intermediario 4-[2,6-dicloro-4-(fenilmetoxi)fenoxi]butan-1-ol (H). El intermediario (H) se desprotegió luego por clivaje del resto fenilmetilo usando

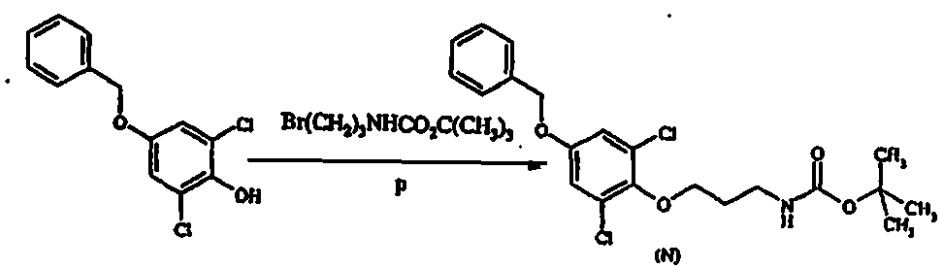
hidrogenación en condiciones catalíticas obteniendo el correspondiente intermediario de fenol (J) que, a su vez, se hizo reaccionar, por ejemplo, con 1,1,1,3-tetracloropropano en condiciones básicas, obteniendo el correspondiente intermediario butanol (K). El intermediario (K) se bromó luego, por ejemplo con tetrabromuro de carbono y trifenilfosfina, para obtener el correspondiente intermediario de bromobutano (L). El intermediario (L) se hizo reaccionar, a su vez, con el intermediario (G) en condiciones básicas, para obtener el compuesto de la fórmula I donde, por ejemplo, R^8 es trifluorometilo (Compuesto 20). El Ejemplo 3 representado más abajo proporciona un método detallado de cómo se preparó el Compuesto 20 indicado en el Esquema 3.

El Esquema 4 que figura a continuación ilustra un procedimiento general para sintetizar compuestos de arilalqueno sustituidos de la fórmula I donde, por ejemplo, R^1 , R^2 , R^4 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} y R^{11} son hidrógeno; R , R^3 y R^5 , s son cloro; M es $-C(R^{32}R^{33})-$, en donde R^{32} y R^{33} son metilo; q, r s y t son 1, en donde R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} y R^{21} son hidrógeno y L es $NHC(=O)$, u, v y w son 0; x e y son 1; A, D y E son O, en donde D está unido con el anillo benzocondensado en la posición designada 1; y G es $(CH_2)_n$, en donde n es 1.

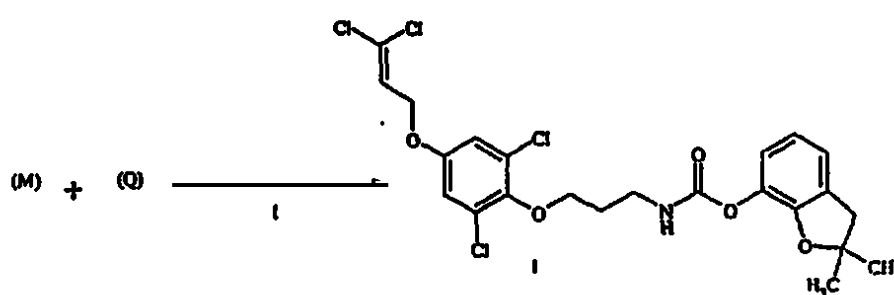
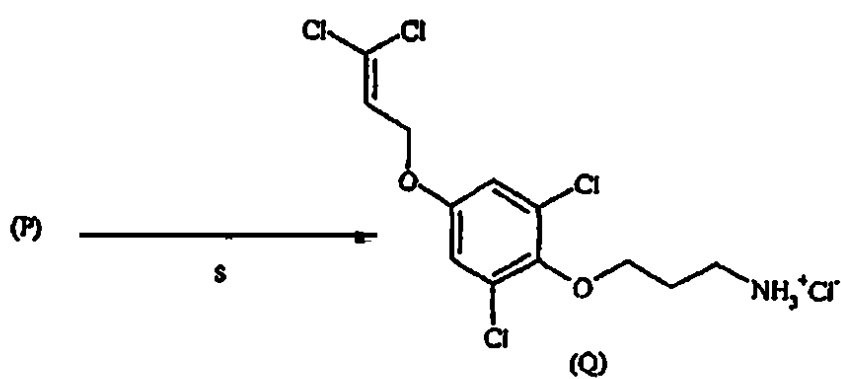
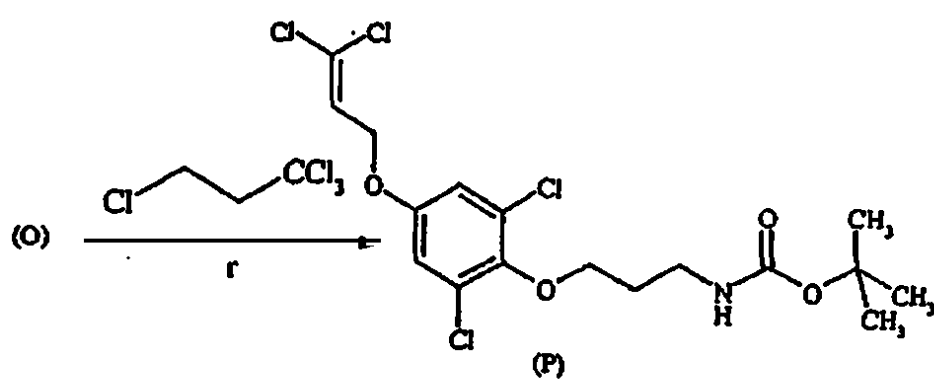
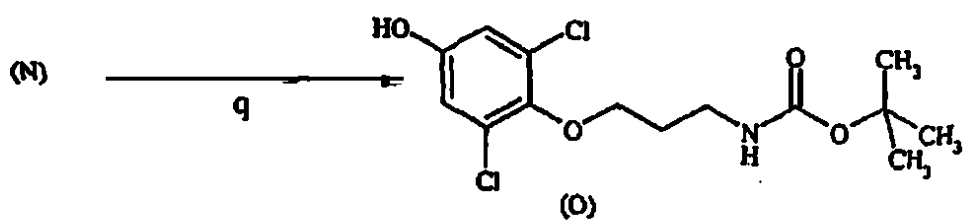
Esquema 4



○ Compuesto conocido



○ Compuesto conocido



o) $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TA}$ p) $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{DMF}$ q) $\text{H}_2/10\%$ Pd sobre C/1:1 EtOAc-
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{TA}$ r) $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{DMF}/\text{TA}-80^\circ\text{C}$ s) HCl 2 N en Et_2O t)
 $\text{Et}_3\text{N}/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$

El Esquema 4, tal como está representado, proporciona una ruta para los compuestos de la presente invención donde, inter alia, t es 1 y L es, por ejemplo, un resto como $\text{NHC}(=\text{O})$. De acuerdo con ello, como primera etapa se preparó 2,2-dimetil-2,3-dihidrobenczo[2,3-b]furan-7-il-imidazolcarboxilato (M), protegiendo el grupo hidroxilo del 2,2-dimetil-2,3-dihidrobenczo[2,3-b]furan-7-ol haciéndolo reaccionar con 1,1-carbonildiimidazol.

Emulsión otra serie de reacciones, se hizo reaccionar primero 2,6-dicloro-4-fenilmetoxifenol, por ejemplo con (ter-butoxi)-N-(3-bromopropil)carboxamida en condiciones básicas, proporcionando N-(3-[2,6-dicloro-4-(fenilmetoxi)fenoxi]propil)-(ter-butoxi)carboxamida (N). El intermediario (N) se desprotegió luego por clivaje del resto de fenilmetilo usando hidrogenación en condiciones catalíticas, para obtener el correspondiente intermediario de fenol (O) que, a su vez, se hizo reaccionar, por ejemplo con 1,1,1,3-tetracloropropano en condiciones básicas, obteniendo el correspondiente intermediario de carboxamida (P). El clivaje del resto de ter-butoxicarbonilo a partir del intermediario (P) en condiciones ácidas dio como resultado,

por ejemplo, el intermediario de sal de clorhidrato de amina (Q) que se hizo reaccionar luego con el intermediario (M) en condiciones básicas, para obtener un compuesto de la fórmula I donde, por ejemplo L es NHC(=O) (Compuesto 53). El Ejemplo 4 representado más abajo proporciona un método detallado de cómo se preparó el Compuesto 53 indicado en el Esquema 4.

Obviamente, un experto en el arte reconocerá que la formulación y el modo de aplicación de un agente toxicante puede afectar la actividad del material en determinada aplicación. En consecuencia, para el uso agrícola, los presentes compuestos insecticidas se pueden formular como gránulos de tamaño de partículas relativamente grande (por ejemplo, 8/16 o 4/8 de malla US), como gránulos hidrosolubles o hidrodispersables, como polvos pulverulentos, como polvos humectables, como concentrados emulsionantes, como emulsiones acuosas, como soluciones, o como cualquiera de los demás tipos de formulaciones de utilidad agrícola, según el modo de aplicación deseado. Se debe entender que las cantidades especificadas en la presente memoria descriptiva sólo pretenden ser aproximadas, como si la palabra "aproximadamente" estuviera colocada delante de las cantidades especificadas.

Estas composiciones insecticidas se pueden aplicar como rocíos diluidos en el agua, o polvos, o gránulos sobre las superficies en las que se desea suprimir los insectos. Estas

formulaciones pueden contener desde apenas 0,1%, 0,2% o 0,5% hasta 95% o más en peso de ingrediente activo.

Los polvos son mezclas de flujo libre del ingrediente activo con sólidos finamente divididos tales como talco, arcillas naturales, kieselguhr, harinas tales como harinas de cáscara de avellanas y de semilla de algodón, y otros sólidos orgánicos e inorgánicos que actúan como dispersantes y portadores del toxicante; estos sólidos finamente divididos tienen un tamaño promedio de partícula inferior a aproximadamente 50 micrones. Una típica formulación en polvo de utilidad en la presente es la que contiene 1,0 parte o menos del compuesto insecticida y 99,0 partes de talco.

Los polvos humectables, también de utilidad como formulaciones para insecticidas, están en la forma de partículas finamente divididas que se dispersan con facilidad en agua u otros dispersantes. El polvo humectable por último se aplica en el sitio donde se requiere el control de insectos, ya sea como polvo seco o como emulsión en agua u otro líquido. Los portadores típicos para los polvos humectables incluyen tierra de Fuller, arcillas de caolín, sílices, y otros diluyentes inorgánicos muy absorbentes y que se mojan con facilidad. Los polvos humectables normalmente se preparan para contener aproximadamente 5-80% de ingrediente activo, según la absorbancia del portador, y generalmente también contienen una pequeña cantidad de agente humectante,

dispersante o emulsionante para facilitar la dispersión. Por ejemplo, una formulación útil como polvo humectable contiene 80,0 partes del compuesto insecticida, 17,9 partes de arcilla de Palmetto, y 1,0 parte de lignosulfonato de sodio y 0,3 partes de poliéster alifático sulfonado como agentes humectantes. A menudo también se agrega otro agente humectante y/o a menudo se agrega a una mezcla en un tanque para facilitar la dispersión sobre el follaje de la planta.

Otras formulaciones útiles para las aplicaciones insecticidas son los concentrados emulsionables (EC) que son composiciones líquidas homogéneas dispersables en agua u otro dispersante, y pueden consistir en su totalidad del compuesto insecticida y un agente emulsionante líquido o sólido, o también pueden contener un portador líquido, tal como xileno, naftas aromáticas pesadas, isoforona, u otros solventes orgánicos no volátiles. Para la aplicación insecticida estos concentrados se dispersan en agua u otro portador líquido y normalmente se aplican como rocío sobre la superficie por tratar. El porcentaje en peso del ingrediente esencial activo puede variar de acuerdo con la forma de aplicación de la composición, pero en general comprende 0,5 a 95% de ingrediente activo en peso de la composición insecticida.

Las formulaciones fluidas son similares a las EC, salvo en que el ingrediente activo se suspende en un portador líquido, por lo general agua. Los fluidos, tal como EC, pueden

incluir una pequeña cantidad de un agente tensioactivo, y en general contienen ingredientes activos en el rango de 0,5 a 95%, con frecuencia de 10 a 50%, en peso de la composición. Para la aplicación, se pueden diluir los fluidos en agua u otros vehículos líquidos, y normalmente se aplican como rocío sobre la superficie por tratar.

Entre los típicos agentes humectantes, dispersantes o emulsionantes de uso en formulaciones agrícolas se incluyen, sin limitaciones, alquil- y alquilarilsulfonatos y sulfatos y sus sales sódicas; alcoholes de alquilarilpoliéter; alcoholes superiores sulfatados; óxidos de polietileno; aceites animales o vegetales sulfonados; aceites de petróleo sulfonados; ésteres de ácidos grasos de alcoholes polihídricos y los productos de adición de óxido de etileno de dichos ésteres; y el producto de adición de mercaptanos de cadena larga y óxido de etileno. Muchos otros tipos de agentes tensioactivos útiles están disponibles en el comercio. Cuando se usan agentes tensioactivos, normalmente comprenden 1 a 15% en peso de la composición.

Otras formulaciones de utilidad incluyen suspensiones del ingrediente activo en un solvente relativamente no volátil tal como agua, aceite de maíz, queroseno, propilenglicol, u otros solventes adecuados.

Otras formulaciones de utilidad para las aplicaciones insecticidas incluyen soluciones simples del ingrediente

activo en un solvente en el cual es completamente soluble en la concentración deseada, tal como acetona, naftalenos alquilados, xileno, u otros solventes orgánicos. Las formulaciones granulares, en donde el agente toxicante se transporta sobre partículas relativamente gruesas, son de particular utilidad para la distribución aérea o para la penetración de la cubierta del follaje del cultivo. También se pueden usar rocíos a presión, en general aerosoles en donde el ingrediente activo se dispersa en forma finamente dividida, como consecuencia de la vaporización de un portador solvente dispersante con bajo punto de ebullición. Los gránulos hidrosolubles o hidrodispersables fluyen libremente, no son pulverulentos, y son muy hidrosolubles o miscibles en agua. Con el uso por el granjero en el campo, las formulaciones granulares, los concentrados emulsionables, los concentrados fluidos, las emulsiones acuosas, las soluciones, etc., se pueden diluir en agua para dar una concentración de ingrediente activo en el rango de 0,1% o 0,2% a 1,5% o 2%.

Los compuestos insecticidas activos de la presente invención se pueden formular y/o aplicar con uno o más segundos compuestos. Dichas combinaciones pueden proveer ciertas ventajas, tales como, sin limitaciones, exhibir efectos sinérgicos para mayor control de las plagas de insectos, reducir las tasas de aplicación del insecticida y así minimizar el impacto sobre el ambiente y la seguridad de

los operadores, al controlar un espectro más amplio de plagas de insectos, con más seguridad para las plantas de los cultivos respecto de la fitotoxicidad, y aumentar la tolerancia por las especies que no son plaga, tales como mamíferos y peces.

Los segundos compuestos incluyen, sin limitaciones, otros pesticidas, reguladores del crecimiento vegetal, fertilizantes, acondicionadores del suelo, u otros compuestos químicos para la agricultura. Al aplicar un compuesto activo de la presente invención, ya sea formulado solo o con otros compuestos químicos agrícolas, es obvio que se usa una cantidad y una concentración efectiva del compuesto activo; la cantidad puede variar en el rango de, por ejemplo, aproximadamente 0,001 a aproximadamente 3 kg/ha, de preferencia aproximadamente 0,03 a aproximadamente 1 kg/ha. Para uso en el campo, en donde hay pérdidas de insecticida, se pueden emplear tasas de aplicación superiores (por ejemplo, cuatro veces las tasas antes mencionadas).

Cuando se usan compuestos insecticidas activos de la presente invención en combinación con uno o más de segundos compuestos, por ejemplo, con otros pesticidas tales como herbicidas, los herbicidas incluyen, sin limitaciones, por ejemplo: N-(fosfonometil)glicina ("glifosato"); ácidos ariloxialcanoicos tales como ácido (2,4-diclorofenoxi)acético ("2,4-D"), ácido (4-cloro-2-metilfenoxi)acético ("MCPA"),

ácido (+/-)-2-(4-cloro-2-metilfenoxi)propanoico ("MCP");
 ureas tales como N,N-dimetil-N'-[4-(1-metiletil)fenil]urea
 ("isoproturona"); imidazolinonas tales como ácido 2-[4,5-
 dihidro-4-metil-4-(1-metiletil)-5-oxo-1H-imidazol-2-il]-3-
 piridinocarboxílico ("imazapir"), un producto de reacción que
 comprende ácido (+/-)-2-[4,5-dihidro-4-metil-4-(1-metiletil)-
 5-oxo-1H-imidazol-2-il]-4-metilbenzoico y ácido (+/-)-2-[4,5-
 dihidro-4-metil-4-(1-metiletil)-5-oxo-1H-imidazol-2-il]-5-
 metilbenzoico ("imazametabenz"), ácido (+/-)-2-[4,5-dihidro-4-
 metil-4-(1-metiletil)-5-oxo-1H-imidazol-2-il]-5-etil-3-
 piridincarboxílico ("imazetapir"), y ácido (+/-)-2-[4,5-
 dihidro-4-metil-4-(1-metiletil)-5-oxo-1H-imidazol-2-il]-3-
 quinolincarboxílico ("imazaquina"); éteres difenílicos tales
 como de ácido 5-[2-cloro-4-(trifluorometil)fenoxi]-2-
 nitrobenzoico ("acifluorfen"), 5-(2,4-diclorofenoxi)-2-
 nitrobenzoato de metilo ("bifenox") y 5[2-cloro-4-
 (trifluorometil)fenoxi]-N-(metilsulfonil)-2-nitrobenzamida
 ("fomasafeno"); hidroxibenzonitrilos tales como 4-hidroxi-3,5-
 diyodobenzonitrilo ("yodoxinilo") y 3,5-dibromo-4-
 hidroxibenzonitrilo ("bromoxinilo"); sulfonilureas tales como
 ácido 2-[4,6-dimetoxi-2-
 pirimidinil)amino]carbonil]amino]sulfonil]benzoico
 ("clorimuron"), 2-cloro-N-[[4-metoxi-6-metil]-1,3,5-triazin-
 2-il)aminocarbonil]-bencensulfonamida ("clorosulfurona), ácido
 2-[4,6-dimetoxi-2-

pirimidinil) amino] carbonil] amino] sulfonil] metil] benzoico
 ("bensulfurona"), ácido 2-[[[4,6-dimetoxi-2-
 pirimidinil) amino] carbonil] amino] sulfonil]-1-metil-1H-pirazol-
 4-carboxílico ("pirazosulfurona"), ácido 3-[[[(4-metoxi-6-
 metil-1,3,5-triazin-2-il) amino] carbonil] amino] sulfonil]-2-
 tiofencarboxílico ("tifensulfurona") y 2-(2-cloroetoxi)-N-
 [[(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-
 il) amino] carbonil] bencenosulfonamida ("triasulfurona"); ácidos
 2-(4-ariloxifenoxi) alcanoicos tales como (+/-)-2-[4-[(6-cloro-
 2-benzoxazoli)] oxi] fenoxi] propanoico ("fenoxaprop"), ácido
 (+/-)-2-[4-[[5-(trifluorometil)]-2-piridinil] oxi]-
 fenoxi] propanoico ("fluazifop"), ácido (+/-)-2-[4-(6-cloro-2-
 quinoxalinil) oxi] fenoxi] propanoico ("quizalofop"), y ácido
 (+/-)-2-[(2,4-diclorofenoxi) fenoxi] propanoico ("diclofop");
 benzotiadiazinonas tales como 3-(1-metiletil)-1H-1,2,3-
 benzotiadiazin-4(3H)-ona-2,2-dióxido ("bentazona"); 2-
 cloroacetanilidas tales como N-(butoximetil)-2-cloro-N-(2,6-
 dietilfenil) acetamida ("butaclor"), 2-cloro-N-(2-etil-6-
 metilfenil)-N-(2-metoxi-1-metiletil) acetamida ("metolaclor"),
 2-cloro-N-(etoximetil)-N-(2-etil-6-metilfenil) acetamida
 ("acetocloro"), y (RS)-2-cloro-N-(2,4-dimetil]-3-tienil)-N-(2-
 metoxi-1-metiletil) acetamida ("dimetenamida"); ácidos
 arenocarboxílicos tales como ácido 3,6-dicloro-2-
 metoxibenzoico ("dicamba"); ácidos piridiloxiacéticos tales

como ácido [(4-amino-3,5-dicloro-6-fluoro-2-piridinil)oxiacético ("fluroxipir"), y otros herbicidas.

Cuando los compuestos insecticidas activos de la presente invención se usan en combinación con uno o más de segundos compuestos, por ejemplo, con otros pesticidas tales como otros insecticidas, los otros insecticidas incluyen, por ejemplo: insecticidas organofosforados, tales como clorpirifos, diazinona, dimetoato, malationa, parationa metilo y terbufos; insecticidas piretroides, tales como fenvaleriato, deltametrina, fenpropatrina, ciflutrina, flucitrinato, alfa-cipermetrina, bifentrina, cipermetrina, cihalotrina resuelta, etofenprox, esfenvaleriato, tralometrina, teflutrina, cicloprotrina, betaciflutrina y acrinatrina; insecticidas de carbamato, tales como aldecarb, carbarilo, carbofurano y metomilo; insecticidas organoclorados, tales como endosulfano, endrina, heptacloro y lindano; insecticidas de benzoilurea, tales como diflubenurona, triflumurona, teflubenzurona, clorfluazurona, flucicloxurona, hexaflumurona, flufenoxurona y lufenurona; y otros insecticidas, tales como amitraz, elofentezina, fenpiroximato, hexitiazox, espinosad e imidacloprida.

Cuando los compuestos insecticidas activos de la presente invención se usan en combinación con uno o más de segundos compuestos, por ejemplo, con otros pesticidas tales como fungicidas, los fungicidas incluyen, por ejemplo: fungicidas

de bencimidazol, tales como benomilo, carbendazim, tiabendazol, y tiofanato-metilo; fungicidas de 1,2,4-triazol, tales como epoxiconazol, ciproconazol, flusilazol, flutriafol, propiconazol, tebuconazol, triadimefona y triadimenol; fungicidas de anilida sustituida, tales como metalaxilo, oxadixilo, procimidona, y vinelozolin; fungicidas organofosforados, tales como fosetilo, iprobenfos, pirazofos, edifenfos, y tolelofos-metilo; fungicidas de morfolino, tales como fenpropimorf, tridemorf, y dodemorf; otros fungicidas de sistémicos, tales como fenarimol, imazalilo, prochloraz, tricielazol, y triforina; fungicidas de ditiocarbamato, tales como mancozeb, maneb, propineb, zineb, y ziram; fungicidas de no sistémicos, tales como clorotalonilo, diclofluanida, ditianon, y prodiona, captan, dinocap, dodina, fluazinam, gluazatina, PCNB, pencicurona, quintozeno, tricilamida, y validamicina; fungicidas inorgánicos, tales como productos de cobre y azufre, y otros fungicidas.

Cuando los compuestos insecticidas activos de la presente invención se usan en combinación con uno o más segundos compuestos, por ejemplo, con otros pesticidas tales como nematicidas, los nematicidas incluyen, por ejemplo: carbofurano, carbosulfano, turbufos, aldicarb, etoprop, fenamfos, oxamilo, isazofos, cadusafos, y otros nematicidas.

Cuando los compuestos insecticidas activos de la presente invención se usan en combinación con uno o más segundos

compuestos, por ejemplo, con otros materiales tales como reguladores del crecimiento de las plantas, los reguladores del crecimiento de las plantas incluyen, por ejemplo: hidracida maleica, clormequat, etefona, giberelina, mepiquat, tidiazona, inabenfida, triafentenol, paclobutrazol, unaconazol, DCPA, prohexadiona, trinexapac-etilo, y otros reguladores del crecimiento vegetal.

Los acondicionadores del suelo son materiales que cuando se agregan al suelo, promueven una variedad de beneficios para el crecimiento eficiente de las plantas. Los acondicionadores del suelo se usan para reducir la compactación del suelo, promover y aumentar la efectividad del drenaje, mejorar la permeabilidad del suelo, promover el contenido óptimo de nutrientes vegetales del suelo, y promover la mejor incorporación de pesticidas y fertilizantes. Cuando los compuestos insecticidas activos de la presente invención se usan en combinación con uno o más segundos compuestos, por ejemplo, con otros materiales tales como acondicionadores del suelo, los acondicionadores del suelo incluyen materia orgánica, tales como humus, que promueve la retención de los cationes nutrientes vegetales en el suelo; las mezclas de cationes nutrientes, tales como calcio, magnesio, potasio, sodio, y complejos de hidrógeno; o composiciones de microorganismos que promueven las condiciones del suelo favorables para el crecimiento vegetal. Dichas composiciones

de microorganismos incluyen, azotobacter, por ejemplo, bacillus, pseudomonas, azospirillum, rhizobium, y cianobacterias del suelo.

Los fertilizantes son suplementos nutrientes vegetales que generalmente contienen nitrógeno, fósforo, y potasio. Cuando los compuestos insecticidas activos de la presente invención se usan en combinación con uno o más segundos compuestos, por ejemplo, con otros materiales tales como fertilizantes, los fertilizantes incluyen fertilizantes de nitrógeno, tales como sulfato de amonio, nitrato de amonio, y harina de hueso; fertilizantes de fosfato, tales como superfosfato, superfosfato triple, sulfato de amonio, y sulfato de diamonio; y los fertilizantes de potasio, tales como muriato de potasio, sulfato de potasio, y nitrato de potasio, y otros fertilizantes.

Los siguientes ejemplos ilustran mejor la presente invención, pero obviamente no se deben interpretar de ninguna manera como limitantes de su alcance. Los ejemplos se organizan en los presentes protocolos para la síntesis de los compuestos de la fórmula 1 de la presente invención, se establece una lista de dichas especies sintetizadas, y se establecen ciertos datos biológicos que indican la eficacia de dichos compuestos.

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la preparación de 5-(3,3-dicloroprop-2-eniloxy)-2-[4-(2,2-dimetil(2,3-dihidrobenczo[2,3-b]furan-7-iloxy))butoxi]-1,3-diclorobenceno (Compuesto 12 en la tabla que figura a continuación)

Etapas A

Síntesis de 1,3-dicloro-2-(4-clorobutoxi)-5-(fenilmetoxi)benceno como intermediario

Una solución agitada de 7,5 gramos (0,028 moles) de 2,6-dicloro-4-fenilmetoxifenol (compuesto conocido) y 3 ml (0,030 moles) de 1-bromo-4-clorobutano en 225 ml de DMF se enfrió en un baño de hielo, y se añadieron 5,8 gramos (0,042 moles) de carbonato de potasio. Una vez terminada la adición, la mezcla reacción se dejó calentar hasta temperatura ambiente y se agitó durante aproximadamente 18 horas. La mezcla de reacción se vertió luego en 1000 ml de una solución acuosa saturada con cloruro de sodio. La mezcla se extrajo con cuatro porciones de 150 ml de éter dietílico, y los extractos combinados se lavaron con 50 ml de agua. La capa orgánica se secó con sulfato de sodio, se filtró, y se concentró a presión reducida en un residuo. El residuo se purificó con cromatografía en columna en gel de sílice usando 1:3 cloruro de metileno:hexano como eluyente. Las fracciones apropiadas se combinaron y se concentraron a presión reducida, obteniendo 6,7 gramos del

compuesto objeto. El espectro RMN fue consistente con la estructura propuesta.

Etapa B

Síntesis de 2-[4-(2,2-dimetil(2,3-dihidrobenczo[2,3-b]furan-7-iloxi))butoxi]-1,3-dicloro-5-(fenilmetoxi)benceno como intermediario

Una solución agitada de 1,0 gramos (0,0028 moles) de 1,3-dicloro-2-(4-clorobutoxi)-5-(fenilmetoxi)benceno, 0,6 gramos (0,0034 moles) de 2,2-dimetil-2,3-dihidrobenczo[b]furan-7-ol (compuesto conocido), y 0,6 gramos (0,0043 moles) de carbonato de potasio en 25 ml de DMF se calentó a 80 °C durante aproximadamente 18 horas. Después de este período, la mezcla de reacción se enfrió y se añadieron 50 ml de agua. La mezcla se extrajo luego con tres porciones de 25 ml de éter dietílico. Los extractos combinados se lavaron con 25 ml de una solución acuosa saturada con cloruro de sodio. La capa orgánica se secó con sulfato de sodio, se filtró y se concentró a presión reducida en un residuo. El residuo se purificó con cromatografía en columna de gel de sílice usando mezclas de 1:3 cloruro de metileno:hexano y 1:1 cloruro de metileno:hexano como eluyentes. Las fracciones apropiadas se combinaron y se concentraron a presión reducida, obteniendo 0,87 gramos del compuesto objeto. El espectro RMN fue consistente con la estructura propuesta.

Etapas C

Síntesis de 4-[4-(2,2-dimetil(2,3-dihidrobenczo[2,3-b]furan-7-iloxi))butoxi]-3,5-diclorofenol como intermediario A

Una mezcla de 0,67 gramos (0,0014 moles) de 2-[4-(2,2-dimetil(2,3-dihidrobenczo[2,3-b]furan-7-iloxi))butoxi]-1,3-dicloro-5-(fenilmetoxi)benceno y 0,01 gramos (catalizador) de 10% de paladio sobre carbón en 75 ml de metanol se sometió a condiciones de hidrogenación usando un hidrogenador Parr, para obtener 0,55 gramos del compuesto objeto. El espectro RMN era consistente con la estructura propuesta.

Etapas D

Síntesis del Compuesto 12

Una solución agitada de 0,44 gramos (0,0011 moles) de 4-[4-(2,2-dimetil(2,3-dihidrobenczo[2,3-b]furan-7-iloxi))butoxi]-3,5-diclorofenol, 0,3 gramos (0,0015 moles) de 1,1,1,3-tetracloropropano y 0,3 gramos (0,0022 moles) de carbonato de potasio en 25 ml de DMF se calentó a 80°C durante aproximadamente 18 horas. Después de este período, la mezcla de reacción se enfrió, y luego se vertió en 50 ml de agua. La mezcla se saturó con cloruro de sodio sólido y se extrajo con tres porciones de 25 ml de éter dietílico. Los extractos combinados se lavaron con 25 ml de agua y se secaron con sulfato de sodio. La mezcla se filtró, y el filtrado se

concentró a presión reducida en un residuo. El residuo se purificó con cromatografía en columna de gel de sílice usando 1: 1 cloruro de metileno:hexano como eluyente. Las fracciones apropiadas se combinaron y se concentraron a presión reducida, obteniendo 0,39 gramos del compuesto 15. El espectro RMN era consistente con la estructura propuesta.

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la preparación de 7-[4-[4-(3,3-dicloroprop-2-eniloxi)-2,6-diclorofenoxi]butoxi]2,2-dimetil-2-hidrobenczo[b]furan-3-ona (Compuesto 36 en la tabla que figura a continuación)

A Una mezcla de 0,20 gramos (0,0004 moles) de Compuesto 12 (preparado en el Ejemplo 1), 0,26 gramos (0,0010 moles) de persulfato de potasio y 0,10 gramos (0,0004 moles) de sulfato pentasulfato de cobre en 15 ml de acetonitrilo y 15 ml de agua se agitó a 80°C durante un período de una hora. Después de este período, se dejó enfriar la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente, luego se extrajo con dos porciones de 15 ml de éter dietílico. Los extractos combinados se lavaron con una porción de 15 ml de agua, se secaron con sulfato de sodio y se filtraron. El filtrado se concentró a presión reducida en un semisólido residual. El semisólido se purificó con cromatografía en columna en gel de sílice usando cloruro de metileno como eluyente. Las fracciones apropiadas se

combinaron y se concentraron a presión reducida, obteniendo 0,03 gramos del compuesto 36. El espectro RMN fue consistente con la estructura propuesta.

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra la preparación de 5-(3,3-dicloroprop-2-eniloxi)-2-{4-[2,2-dimetil-5-(trifluorometil)(2,3-dihidrobenczo[2,3-b]furan-7-iloxi)]butoxi}-1,3-diclorobenceno (Compuesto 20 en la tabla que figura a continuación)

Etapas A

Síntesis de acetato de 5-amino-2,2-dimetil-2,3-dihidrobenczo[2,3-b]furan-7-ilo como intermediario

Una mezcla de 3,5 gramos (0,014 moles) de acetato de 2,2-dimetil-5-nitro-2,3-dihidrobenczo[2,3-b]furan-7-ilo (compuesto conocido) y una cantidad catalítica de 10% de paladio sobre carbón en 125 ml de etanol se sometió a condiciones de hidrogenación un hidrogenador Parr. Una vez terminada la captación de la cantidad teórica de hidrógeno, la mezcla de reacción se filtró y se concentró a presión reducida en un residuo. El residuo se purificó con cromatografía en columna en gel de sílice usando cloruro de metileno, seguido de 5% de metanol en cloruro de metileno como eluyentes. Las fracciones apropiadas se combinaron y se concentraron a presión reducida,

obteniendo 2,7 gramos del compuesto objeto. El espectro RMN fue consistente con la estructura propuesta.

Etapas B

Síntesis de acetato de 5-yodo-2,2-dimetil-2,3-dihidrobenczo[2,3-b]furan-7-ilo como intermediario

Una solución agitada de 1,0 gramo (0,0045 moles) de acetato de 5-amino-2,2-dimetil-2,3-dihidrobenczo[2,3-b]furan-7-ilo en 40 ml de acetonitrilo se enfrió en un baño de hielo y se añadieron 0,55 ml (0,0045 moles) de nitrito de ter-butilo. Una vez terminada la adición, la mezcla de reacción se agitó durante 15 minutos más continuando con el enfriamiento. Después de este período, se añadieron 1,2 gramos (0,0045 moles) de yodo en dos porciones durante un período de cinco minutos. Una vez terminada la adición, la mezcla de reacción se agitó durante una hora más continuando con el enfriamiento, se dejó calentar hasta temperatura ambiente, y se agitó durante tres horas, y a continuación se calentó a reflujo, en donde se agitó durante 30 minutos. Después de este período, la mezcla de reacción se enfrió y se vertió en 50 ml de ácido clorhídrico acuoso al 10% y la mezcla se extrajo con dos porciones de 25 ml de cloruro de metileno. Los extractos combinados se lavaron con una porción de 25 ml de una solución acuosa saturada con cloruro de sodio, se secó con sulfato de sodio, y se filtró. El filtrado se concentró a presión

reducida en un residuo. El residuo se purificó con cromatografía en columna de gel de sílice usando cloruro de metileno como eluyente. Las fracciones apropiadas se combinaron y se concentraron a presión reducida, obteniendo 0,78 gramos del compuesto objeto. El espectro RMN era consistente con la estructura propuesta. La reacción se repitió para obtener el intermediario adicional.

Etapa C

Síntesis de acetato de 2,2-dimetil-5-(trifluorometil)-2,3-dihidro[2,3b]furan-7-ilo como intermediario

Una mezcla agitada de 1,2 gramos (0,0037 moles) de acetato de 5-yodo-2,2-dimetil-2,3-dihidrobenczo[2,3-b]furan-7-ilo, 1,5 gramos (0,0074 moles) de acetato de metil-2,2--difluoro-2-fluorosulfonilo y 0,2 gramos (0,001 moles) de yoduro de cobre en 50. ml de DMF se calentó a 80 °C durante un período de seis horas. Un análisis de GC de la mezcla de reacción después de este período indicó que la reacción se había completa en aproximadamente un 70%. Se añadieron 0,5 gramos más de acetato de metil-2,2-difluoro-2-fluorosulfonilo y 0,1 gramos de yoduro de cobre a la mezcla de reacción, y se siguió calentando a 80 °C durante un período adicional de 18 horas. La mezcla de reacción se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y luego se vertió en 75 ml de agua y se extrajo con tres porciones de 25 ml de éter dietílico. Los extractos

combinados se lavaron con dos porciones de 25 ml de agua, se secaron con sulfato de sodio, y se filtraron. El filtrado se concentró a presión reducida en un residuo. El residuo se purificó con cromatografía en columna de gel de sílice usando una mezcla de 1:1 cloruro de metileno y hexano como eluyente. Las fracciones apropiadas se combinaron y se concentraron a presión reducida, obteniendo 0,60 gramos del compuesto objeto. El espectro RMN fue consistente con la estructura propuesta.

Etapa D

Síntesis de 2,2-dimetil-5-(trifluorometil)-2,3-dihidro[2,3-b]furan-7-ol como intermediario

Se agitó una solución de 0,6 gramos (0,0022 moles) de acetato de 2,2-dimetil-5-(trifluorometil)-2,3-dihidro[2,3-b]furan-7-ilo en 5 ml de metanol y se añadió una solución de 0,9 gramos (0,0220 moles) de hidróxido de sodio en 15 ml de agua. Una vez terminada la adición, la mezcla de reacción se calentó hasta 40 °C, a la que se agitó durante dos horas. Después de este período, la mezcla de reacción se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y se agitó durante un período de 18 horas. La mezcla de reacción se acidificó luego hasta un pH de 6, usando ácido clorhídrico concentrado y luego se extrajo con tres porciones de 25 ml de éter dietílico. Los extractos combinados se lavaron con una porción de 25 ml de agua, se secaron con sulfato de sodio, y se filtraron. El filtrado se

concentró a presión reducida, obteniendo 0,4 gramos del compuesto objeto. El espectro RMN fue consistente con la estructura propuesta.

Etapas E

Síntesis de 4-[2,6-dicloro-4-(fenilmetoxi)fenoxi]butan-1-ol como intermediario

A solución de 33,9 gramos (0,126 moles) de 2,6-dicloro-4-fenilmetoxifenol (compuesto conocido), 16,4 gramos (0,151 moles) de 4 clorobutan-1-ol y 20,9 gramos (0,151 moles) de carbonato de potasio en 300 ml de DMF se calentó hasta 80 °C, y se agitó durante un período de un período de 18 horas. Después de este período, la mezcla de reacción se concentró a presión reducida en un residuo. Se añadió agua al residuo y la mezcla se extrajo con acetato de etilo. El extracto se lavó con agua y luego con una solución acuosa saturada con cloruro de sodio. La capa orgánica se secó con sulfato de magnesio y se filtró, y el filtrado se concentró a presión reducida en un residuo. El residuo se purificó con cromatografía en columna de gel de sílice usando una mezcla de 1:1 acetato de etilo y hexano como eluyente. Las fracciones apropiadas se combinaron y se concentraron a presión reducida, obteniendo 12,2 gramos del compuesto objeto. El espectro RMN fue consistente con la estructura propuesta.

Etapas F

Síntesis de 3,5-dicloro-4-(4-hidroxibutoxi)fenol como intermediario

Este compuesto se preparó de una manera análoga a la Etapa A de este ejemplo, usando 12,2 gramos (0,036 moles) de 4-[2,6-dicloro-4-(fenilmetoxi)fenoxi]butan-1-ol y 0,5 gramos (catalizador) de 10% de paladio sobre carbono y una cantidad teórica de hidrógeno gas en un hidrogenador Parr. El rendimiento del compuesto objeto fue de 9,3 gramos. El espectro RMN fue consistente con la estructura propuesta.

Etapas G

Síntesis de 4-[4-(3,3-dicloroprop-2-eniloxi)-2,6-diclorofenoxi]butan-1-ol como intermediario

Este compuesto se preparó de una manera análoga a la Etapa D del Ejemplo 1, usando 9,3 gramos (0,036 moles) de 3,5-dicloro-4-(4-hidroxibutoxi)fenol, 7,7 gramos (0,042 moles) de 1,1,1,3-tetracloropropano y 11,7 gramos (0,080 moles) de carbonato de potasio en 300 ml de DMF. El producto en bruto se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice usando mezclas de 1:4 y 1:1 acetato de etilo y hexano como eluyentes. Las fracciones apropiadas se combinaron y se concentraron a presión reducida, obteniendo 8,0 gramos del compuesto objeto. El espectro RMN fue consistente con la estructura propuesta.

Etapa H

Síntesis de 1-[4-(3,3-dicloroprop-2-eniloxi)-2,6-diclorofenoxi]-4-bromobutano como intermediario

Una solución agitada de 7,3 gramos (0,020 moles) de 4-[4-(3,3-dicloroprop-2-eniloxi)-2,6-diclorofenoxi]butan-1-ol en 400 ml de cloruro de metileno se enfrió en un baño de hielo y, a su vez, se añadieron 5,5 gramos (0,021 moles) de trifenilfosfina y 6,9 gramos (0,021 moles) de tetrabromuro de carbono. Una vez completada la adición, la mezcla de reacción se agitó con enfriamiento durante una hora, luego se dejó calentar hasta temperatura ambiente, a la que se agitó durante un período de 18 horas. Después de este período, la mezcla de reacción se concentró a presión reducida en un residuo. El residuo se purificó con cromatografía en columna en gel de sílice usando hexano y una mezcla de 1:1 cloruro de metileno y heptano como eluyente. Las fracciones apropiadas se combinaron y se concentraron a presión reducida, obteniendo 12,2 gramos del compuesto objeto. El espectro RMN fue consistente con la estructura propuesta.

Etapa I

Síntesis del Compuesto 20

Bajo una atmósfera de nitrógeno, se agitó una solución de 0,18 gramos (0,0004 moles) de 1-[4-(3,3-dicloroprop-2-eniloxi)-2,6-diclorofenoxi]-4-bromobutano, 0,10 gramos

(0,0004 moles) de 2,2-dimetil-5-(trifluorometil)-2,3-dihidro[2,3-b]furan-7-ol (preparada en la Etapa D de este ejemplo) y 0,09 gramos (0,0007 moles) de carbonato de potasio en 15 ml de DMF a temperatura ambiente durante un período de 18 horas. Después de este período, la mezcla de reacción se agitó con 25 ml de agua y se saturó con cloruro de sodio sólido. La mezcla se extrajo luego con dos porciones de 25 ml de éter dietílico; y los extractos combinados se lavaron con una porción de 25 ml de agua, se secaron con sulfato de sodio, se filtraron y se concentraron a presión reducida en un residuo. El residuo se purificó por cromatografía en columna en gel de sílice usando hexano y una mezcla de 1:1 cloruro de metileno y hexano como eluyentes. Las fracciones apropiadas se combinaron y se concentraron a presión reducida, obteniendo 0,19 gramos del compuesto 20. El espectro RMN era consistente con la estructura propuesta.

Ejemplo 4

Este ejemplo ilustra la preparación de N-(3-[4-(3,3-dicloroprop-2-eniloxi)-2,6-diclorofenoxi]propil)-(2,2-dimetil(2,3-dihidrobenczo[2,3-b]furan-7-iloxi))-carboxamida (Compuesto 53 en la tabla que figura a continuación)

Etapa A

Síntesis de 2,2-dimetil-2,3-dihidrobenczo[2,3-b]benzofuran-7-il-imidazolcarboxilato como intermediario

Se añadió en una porción una solución de 1,64 gramos (0,010 moles) de 2,2-dimetil-2,3-dihidrobenczo[b]furan-7-ol (compuesto conocido) en 30 ml de cloruro de metileno y 1,62 gramos (0,010 moles) de 1,1'-carbonildiimidazol. Una vez terminada la adición la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 20 minutos. Después de este período, la mezcla de reacción se concentró a presión reducida en un residuo. El residuo se disolvió en una mezcla de 1:1 cloruro de metileno y hexanos y se purificó por cromatografía en columna en gel de sílice usando una mezcla de 7:4 hexano y acetato de etilo como eluyente. Las fracciones apropiadas se combinaron y se concentraron a presión reducida, obteniendo 1,96 gramos del compuesto objeto. El espectro RMN era consistente con la estructura propuesta.

Etapas B

Síntesis de N-{3-[2,6-dicloro-4(fenilmetoxi)fenoxi]propil}-(ter.-butoxi)carboxamida como intermediario

Se agitó una solución de 2,69 gramos (0,010 moles) de 2,6-dicloro-4-fenilmetoxifenol (compuesto conocido), 2,38 gramos (0,010 moles) de (ter.-butoxi)-N-(3-bromopropil)carboxamida (disponible en comercios) y 1,52 gramos (0,011 moles) de carbonato de potasio en 40 ml de DMF a temperatura ambiente

durante un período de cuatro días. Después de este período, la mezcla de reacción se agitó en éter dietílico y agua, y la capa orgánica separada se lavó con una porción de agua y con una porción de una solución acuosa saturada con cloruro de sodio. La capa orgánica se secó con sulfato de sodio y se filtró. El filtrado se concentró a presión reducida, obteniendo 4,15 gramos del compuesto objeto.

Etapas C

Síntesis de N-[3-(2,6-dicloro-4-hidroxifenoxi)propil](ter.-butoxi)carboxamida como intermediario

Este compuesto se preparó de una manera análoga a la Etapa A del Ejemplo 3, usando 4,1 gramos (0,0096 moles) de N-[3-[2,6-dicloro-4-(fenilmetoxi)fenoxi]propil](ter.-butoxi)carboxamida, una cantidad catalítica de 10% de paladio sobre carbón y una cantidad teórica de gas hidrógeno en 60 ml de 1:1 etanol y acetato de etilo en un hidrogenador Parr. El rendimiento del compuesto objeto fue de 3,5 gramos.

Etapas D

Síntesis de N-[3-[4-(3,3-dicloroprop-2-eniloxi)-2,6-diclorofenoxi]propil]-(ter-butoxi)carboxamida como intermediario

Este compuesto se preparó de una manera análoga a la de la Etapa D del Ejemplo 1, usando 3,5 gramos (0,0104 moles) de N-

[3-(2,6-dicloro-4-hidroxifenoxi)propil];ter-butoxi)carboxamida, 2,3 gramos (0,0125 moles) de 1,1,1,3-tetracloropropano y 3,4 gramos (0,0250 moles) de carbonato de potasio en DMF. El producto en bruto se purificó con cromatografía en columna de gel de sílice usando una mezcla de 1:3 hexano y cloruro de metileno como eluyente. Las fracciones apropiadas se combinaron y se concentraron a presión reducida, obteniendo 2,6 gramos del compuesto objeto. El espectro RMN fue consistente con la estructura propuesta.

Etapas E

Síntesis de clorhidrato de 3-[4-(3,3-dicloroprop-2-eniloxi)-2,6-diclorofenoxi]propilamina como intermediario

Una solución agitada de 2,6 gramos (0,0058 moles) de N-[3-[4-(3,3-dicloroprop-2-eniloxi)-2,6-diclorofenoxi]propil];ter-butoxilcarboxamida en 10 ml de éter dietílico anhidro se enfrió hasta 0 °C y con una jeringa se añadió una solución de cloruro de hidrógeno 2 N en éter dietílico. Al completar la adición, la mezcla de reacción se dejó calentar hasta temperatura ambiente, y se agitó durante un periodo de 18 horas. Se recogió un precipitado sólido resultante por filtración, obteniendo estando seco 1,25 gramos del compuesto objeto. El filtrado se extrajo en hexanos y se dejó reposar durante un periodo de 18 horas, tiempo durante el cual se precipitó del filtrado un segundo lote del compuesto objeto.

El precipitado se recogió por filtración y se secó, obteniendo 6,83 gramos adicionales del compuesto objeto.

Etapas F

Síntesis de Compuesto 53

Se agitó una solución de 82 miligramos (0,318 moles) de imidazolcarboxilato de 2,2-dimetil-2,3-dihidrobenzo[2,3-b]benzofuran-7-ilo (preparado en la Etapa A de este ejemplo), 100 miligramos (0,262 moles) de clorhidrato de 3-(3,3-dicloroprop-2-eniloxi)-2,6-diclorofenoxi]propilamina y 73 microlitros (0,524 moles) de trietilamina en cinco ml de cloruro de metileno a temperatura ambiente durante un período de 18 horas. Después de este período, el análisis por TLC de la mezcla de reacción indicó que no se había realizado ninguna reacción. La mezcla de reacción se concentró a presión reducida para eliminar el cloruro de metileno, y se añadieron cinco ml de acetonitrilo. La mezcla de reacción se calentó luego a reflujo durante un período de 18 horas, tras lo cual el análisis de TLC indicó que la reacción había tenido lugar, aunque incompleta. La mezcla de reacción se concentró luego a presión reducida en un residuo. El residuo se disolvió en una mezcla de 1:1 diclorometano y hexano y se purificó por cromatografía en columna en gel de sílice usando una mezcla de 4:1 hexano y acetato de etilo como eluyente. Las fracciones apropiadas se combinaron y se concentraron a presión reducida,

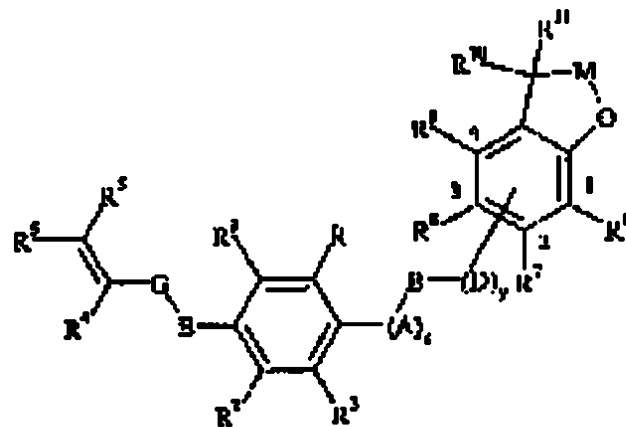
obteniendo 45 miligramos del compuesto 53. El espectro RMN fue consistente con la estructura propuesta.

Bien sabe un especialista en el arte que los compuestos como los compuestos de la fórmula I de la presente invención pueden contener formas ópticamente activas y racémicas. También se sabe en el arte que los compuestos como los compuestos de la fórmula I pueden contener formas estereoisoméricas, formas tautoméricas y/o exhiben polimerfismo. Se debe entender que la presente invención comprende cualquier forma racémica, ópticamente activa, polimórfica, tautomérica o estereoisomérica o sus mezclas. Se debe destacar que es bien conocida en el arte la forma de preparar las formas ópticamente activas, por ejemplo por resolución de una mezcla racémica o por síntesis a partir de intermediarios ópticamente activos.

La siguiente tabla muestra ejemplos de los compuestos de la fórmula I:

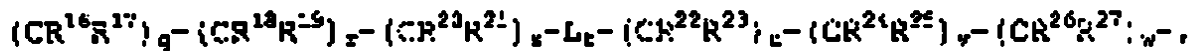
Tabla 1

Derivados	insecticidas	de	dihidrobenzotirano	y
dihidrobenzopirano		sustituidos		con
(dihalopropenil) fenilalquilo				

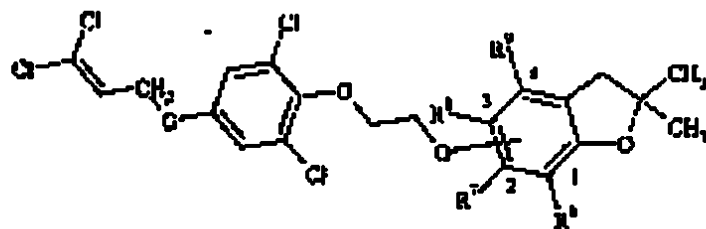


I

en donde B es un grupo puente de la fórmula:



en donde R^1 , R^2 , R^4 , R^{10} y R^{11} son hidrógeno; R , R^3 y R^5 , s son cloro; M es $C(R^{32}R^{33})-$, en donde R^{32} y R^{33} son metilo; q y r son 1, en donde R^{16} , R^{17} , R^{18} y R^{19} son hidrógeno; s, t, u, v y w son 0; x e y son 1; A, D y E son O, y G es $(CH_2)_n$, en donde n es 1; proporcionando compuestos de la fórmula IA como se establece en continuación:



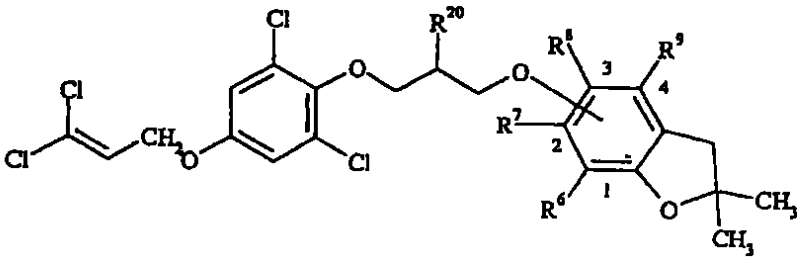
IA

Comp. N.º	Punto de unión de B con	R ⁵	R ⁷	R ⁸	R ⁹
	el anillo				
	benzocondensado				

249

1	1	-	H	Cl	H
---	---	---	---	----	---

en donde R^1, R^2, R^4, R^{10} y R^{11} son hidrógeno; R, R^3 y R^5, s son cloro; M es $C(R^{32}R^{33})-$, en donde R^{32} y R^{33} son metilo; q, r y s son 1, en donde $R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}$ y R^{21} son hidrógeno, y salvo que se indique otra cosa, R^{20} es hidrógeno; t, u, v y w son 0; x e y son 1; A, D y E son O , y G es $(CH_2)_n$, en donde n es 1; proporcionando compuesto de la fórmula IB como se establece a continuación:



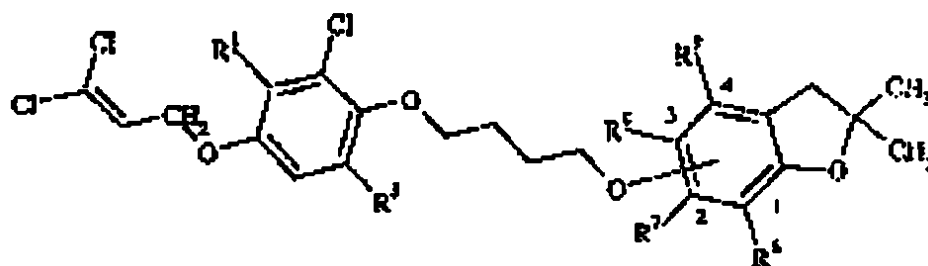
IB

Comp. N.º	Punto de unión de D con el anillo benzocondensado	R^6	R^7	R^8	R^9
2	1	-	H	H	H
3	1	-	H	H	Cl
4	1	-	H	Cl	H
5*	1	-	H	Cl	H
6	1	-	H	Br	H
7	1	-	H	NO ₂	H

9	1	-	H	NHCO ₂ C ₂ H ₅	II
---	---	---	---	---	----

*R²⁰ es metilo

en donde R², R¹, R¹⁰ y R¹¹ son hidrógeno; R y R⁹ son cloro; M es -C(R³²R³³)-, en donde R³² y R³³ son metilo; q, r, s y u son 1, en donde R¹⁵, R¹⁶, R²⁰, R¹⁸, R²⁰, R²¹, R²³ y R²³ son hidrógeno, t, v y w son 0; x = y son 1; A, B y E son 0, y G es (CH₂)_n, en donde n es 1; proporcionando compuestos de la fórmula IC como se establece a continuación:

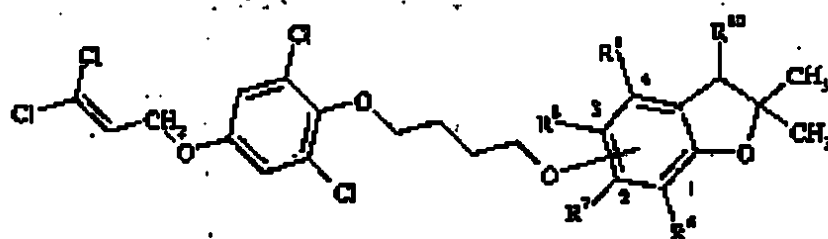


IC

Comp. N.º	R ¹	R ²	Punto de unión de 3 con el anillo benzocondensado	R ⁹	R ¹	R ⁹	R ⁹
10	H	H	1	-	H	H	H
11	H	Cl	4	H	H	H	-
12	H	Cl	1	-	H	H	H
13	Cl	Cl	1	-	H	H	H

14	H	Cl	4	Cl	H	H	-
15	H	Cl	1	-	H	H	Cl
16	H	Cl	1	-	H	Cl	H
17	H	Cl	1	-	H	H	Br
18	H	Cl	1	-	H	Br	H
19	H	Cl	1	-	H	I	H
20	H	Cl	1	-	H	CF ₃	H
21	H	Cl	1	-	H	C≡N	H
22	H	Cl	1	-	H	NO ₂	H
23	H	Cl	1	-	NO ₂	H	CH ₃
24	H	Cl	1	-	H	NH ₂	H
25	H	Cl	1	-	H	NHC(=O)CH ₃	H
26	H	Cl	1	-	H	NHC(=O)Ph	H
27	H	Cl	1	-	H	NHCO ₂ C ₂ H ₅	H
28	H	Cl	1	-	H	Ph	H

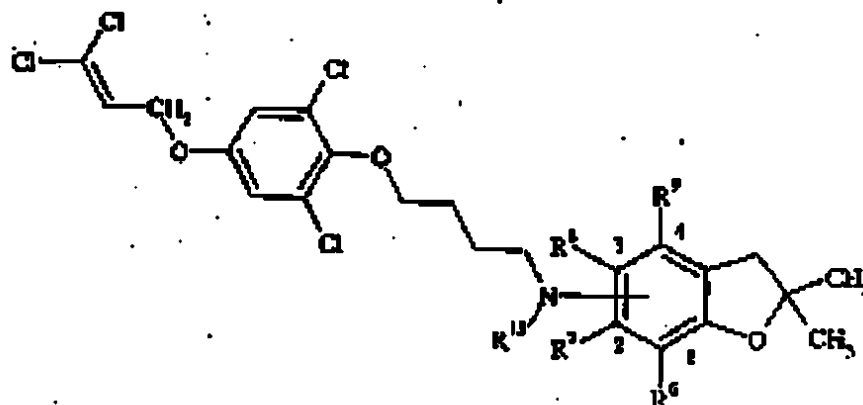
en donde R^1 , R^2 , R^3 y R^{11} son hidrógeno; R , R^5 y R^8 , son cloro; M es $-C(R^{32}R^{33})-$, en donde R^{32} y R^{33} son metilo, q , r , s y u son 1, en donde R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} y R^{23} son hidrógeno, t , v y w son 0; x e y son 1; A , D y E son 0, y G es $(CH_2)_n$, en donde n es 1; proporcionando compuestos de la fórmula IÜ tal como se indica a continuación:



ID.

Comp. N.º	Punto de unión de D con el anillo benzocondensado	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰
29	1	-	H	H	H	F
30	1	-	H	H	H	OH

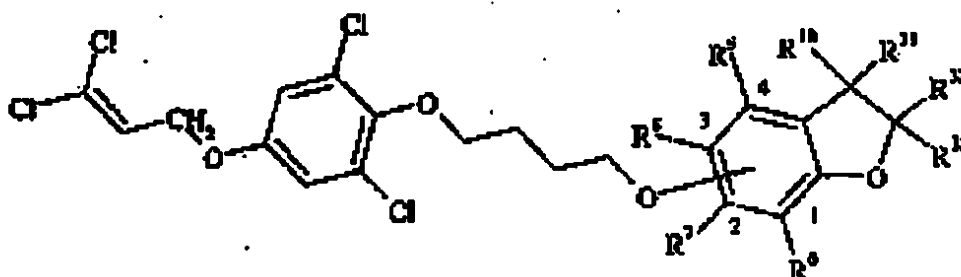
en donde R¹, R², R⁴, R¹⁶ y R¹¹ son hidrógeno; R, R³ y R⁵, s son cloro; M es C(R³²R³³)-, en donde R³² y R³³ son metilo; q, r, s y u son 1, en donde R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁵, R²⁰, R²¹, R²² y R²³ son hidrógeno, t, v y w son D; x e y son 1; A y E son O, D es NR¹⁵ y G es (CH₂)_n, en donde n es 1; proporcionando compuestos de la fórmula IE como se establece a continuación:



IE

Comp. N.º	Punto de unión de D con el anillo benzocondensado	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ¹⁵
31	1	-	H	H	H	CH ₂ CH=C(Cl) ₂
32	1	-	H	H	H	C(=O)CH ₃

en donde R¹, R², y R⁴ son hidrógeno; R, R³ y R⁵, s son cloro; H es -C(R¹⁷R¹⁸)-; q, z, s y u son 1, en donde R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²² y R²³ son hidrógeno, t, v y w son 0; x e y son 1; A, D y E son 0, y G es (CH₂)_n, en donde n es 1; proporcionando compuestos de la fórmula IF como se establece a continuación:



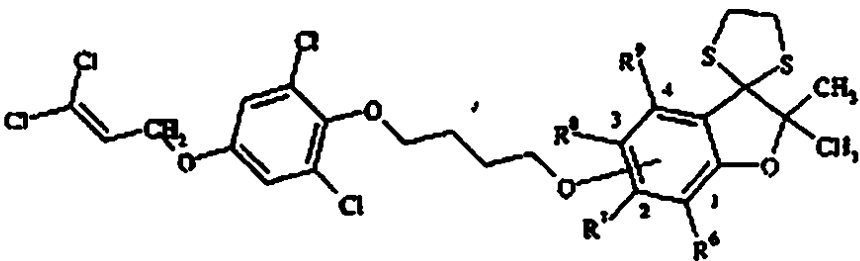
IF

Comp. N.º	Punto de unión de D con el anillo benzocondensado	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ¹⁰	R ¹¹	R ¹²	R ¹³
33	1	-	H	H	H	F	F	F	F

en donde R¹, R² y R⁴ son hidrógeno; R, R³ y R⁵, s son cloro; R¹⁰ y R¹¹ se toman junto con -SCH₂CH₂S- para formar un tiocetal; H

136
250

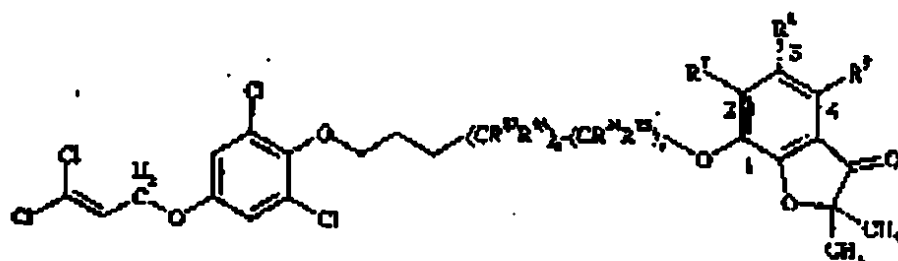
es $-C(R^{32}R^{33})-$, en donde R^{32} y R^{33} son metilo; q, r, s y u son 1, en donde R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} y R^{23} son hidrógeno, t, v y w son 0; x e y son 1; A, D y E son O, y G es $(CH_2)_n$, en donde n es 1; proporcionando compuestos de la fórmula IG como se establece a continuación:



IG

Comp. N.º	R ¹	R ³	Punto de unión de D con el anillo benzocondensado	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹
34	H	H	1	--	H	H	H

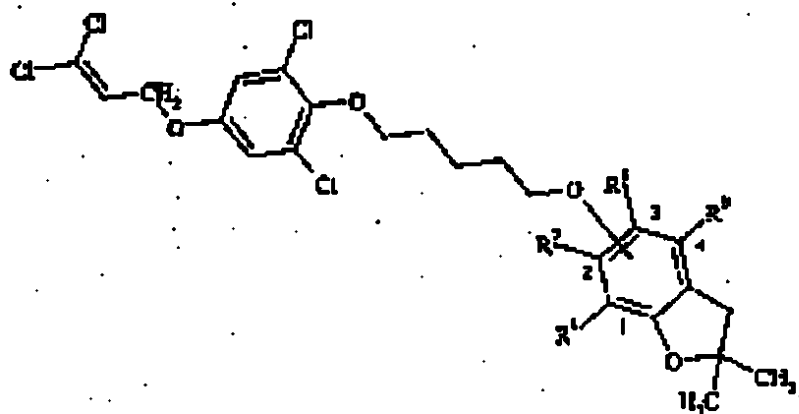
en donde R^1 , R^2 , y R^4 son hidrógeno; R, R^3 y R^5 , s son cloro; R^{10} y R^{11} se toman junto con O para formar un grupo carbonilo; M es $-C(R^{32}R^{33})-$, en donde R^{32} y R^{33} son metilo; q, r y s son 1. en donde R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} y R^{21} son hidrógeno; t y w son 0; x e y son 1; u y v son 0 ó 1 y cuando u y v son 1, R^{22} , R^{23} , R^{24} y R^{25} son hidrógeno; A, D y E son O, y G es $(CH_2)_n$, en donde n es 1; y el anillo benzocondensado está unido en la posición 1, proporcionando compuestos de la fórmula Iii como se establece a continuación:



II

Comp. N.º	u	v	R ⁷	R ⁸	R ⁹
35	0	0	H	H	H
36	1	0	H	H	H
37	1	0	H	H	Cl
38	1	0	H	Cl	H
39	1	0	Cl	H	Cl
40	1	1	Cl	H	Cl

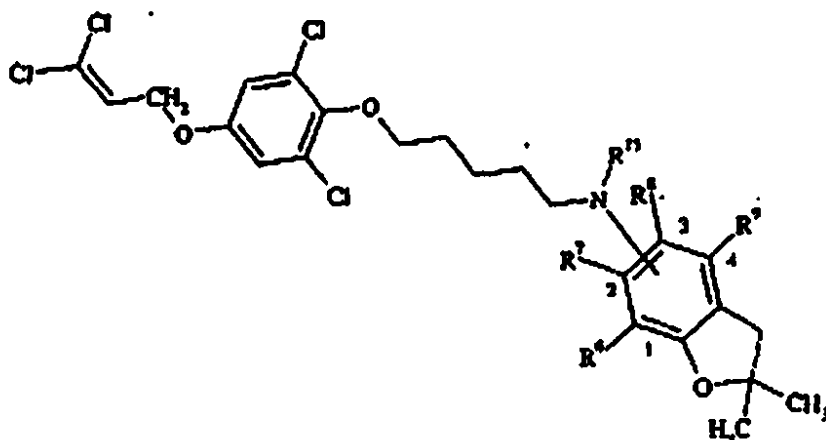
en donde R^1, R^2, R^4, R^{10} y R^{12} son hidrógeno; R, R^3 y R^5 son cloro; H es $C(R^{32}R^{33})-$, en donde R^{32} y R^{33} son metilo; q, r, s, u y v son 1, en donde $R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}, R^{20}, R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{24}$ y R^{25} son hidrógeno, t y w son 0; x es y son 1; A, D y E son 0, y G es $(CH_2)_n$, en donde n es 1; proporcionando compuestos de la fórmula II como se establece a continuación:



II

Comp. N.º	Punto de unión de D con el anillo benzocondensado	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹
41	1	--	H	H	H
42	1	--	H	Cl	H
43	1	--	H	H	H
44	1	--	H	CF ₃	H

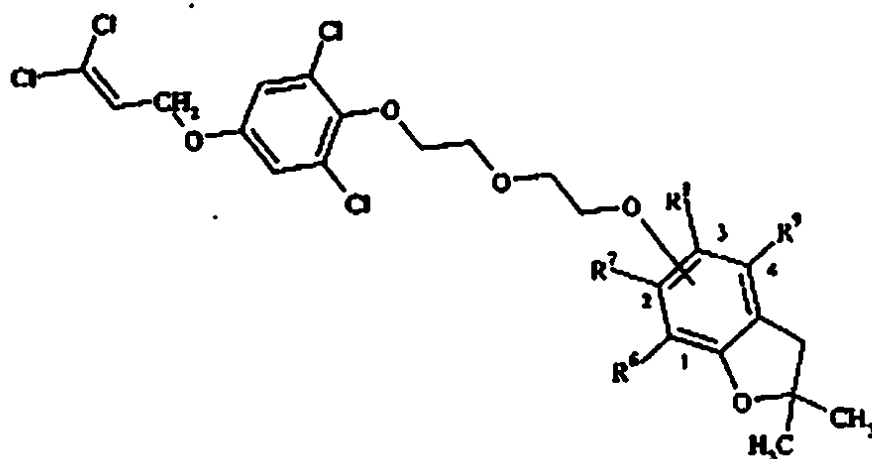
en donde R^1, R^2, R^4, R^{10} y R^{11} son hidrógeno; R, R^3 y R^5 , s son cloro; M es $C(R^{32}R^{33})-$, en donde R^{32} y R^{33} son metilo; q, r, s, u y v son 1, en donde $R^{16}, R^{17}, R^{19}, R^{20}, R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{24}$ y R^{25} son hidrógeno, t y w son 0, x e y son 1; A y E son 0, y G es $(CH_2)_n$, en donde n es 1; y D es NR^{12} , proporcionando compuestos de la fórmula IJ como se establece a continuación:



D

Comp. N.º	Punto de unión de D con el anillo benzocondensado	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹	R ¹³
45	1	--	H	H	H	H
46	1	--	H	H	H	CH ₃
47	1	--	H	H	H	CH ₂ C=CH ₂
48	1	--	H	H	H	CH ₂ Ph

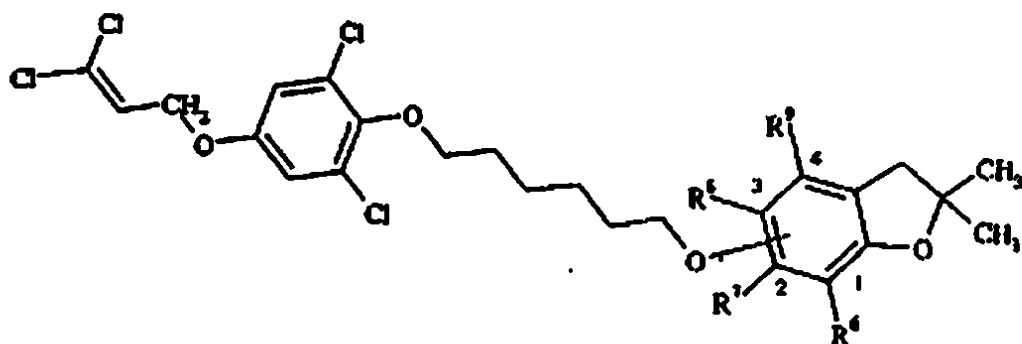
en donde R¹, R², R⁴, R¹⁰ y R¹¹ son hidrógeno; R, R³ y R⁵, s son cloro; M es -C(R³²R³³)-, en donde R³² y R³³ son metilo; q, r, u y v son 1, en donde R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²², R²³, R²⁴ y R²⁵ son hidrógeno, t es 1; s y w son 0; x e y son 1; A, D, E y I son 0, y G es (CH₂)_n, en donde n es 1; proporcionando compuestos de la fórmula IK como se establece a continuación:



IK

Comp. N.º	Punto de unión de D con el anillo benzocondensado	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹
49	1	--	H	H	H
50	1	--	H	Cl	H

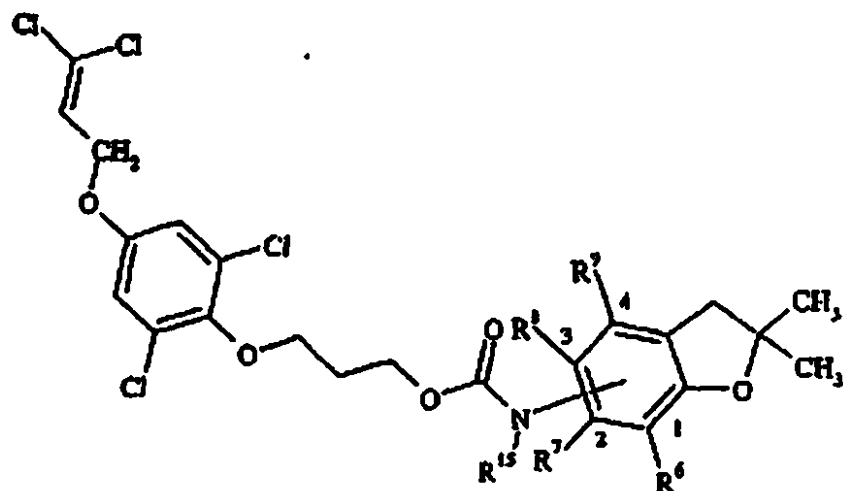
en donde R¹, R², R⁴, R¹⁰ y R¹¹ son hidrógeno; R, R³ y R⁵, s son cloro; M es C(R³²R³³)-, en donde R³² y R³³ son metilo; q, r, s, u, v y w son 1, en donde R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶ y R²⁷ son hidrógeno, t es 0; x e y son 1; A, D y E son 0, y G es (CH₂)_n, en donde n es 1; proporcionando compuestos de la fórmula 1L como se establece a continuación:



11.

Comp.	Punto de unión de D	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹
N.º	con el anillo				
	benzocondensado				
51	1	--	H	H	H

en donde R^1 , R^2 , R^4 , R^{10} y R^{11} son hidrógeno; R , R^3 y R^5 , s son cloro; M es $C(R^{32}R^{33})-$, en donde R^{32} y R^{33} son metilo; q, r, s y t son i, en donde R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} y R^{21} son hidrógeno y l es $OC(=O)$, u, v y w son O; x e y son 1; A y E son O; D es NR^{25} , en donde R^{25} es hidrógeno; y G es $(CH_2)_n$, en donde n es 1; proporcionando compuestos de la fórmula IM como se establece a continuación:



LM

Comp.	Punto de unión de D	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹
N.º	con el anillo				
	benzocondensado				

52

1

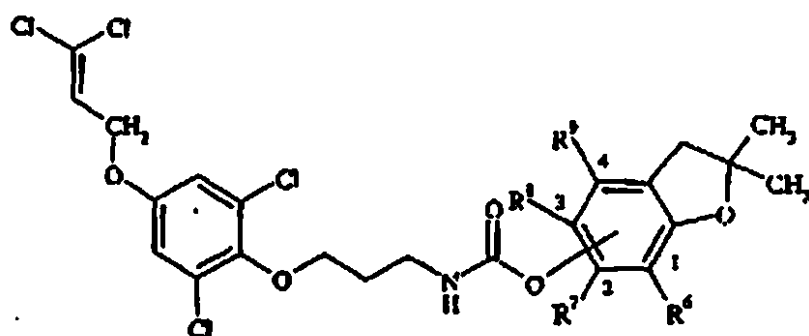
--

H

H

H

en donde R¹, R², R³, R¹⁰ y R¹¹ son hidrógeno; R, R² y R⁵, s son cloro; M es C(R³²R³³)-, en donde R³² y R³³ son metilo; c, r, s y t son 1, en donde R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, y R²¹ son hidrógeno y L es NHC(=O), u, v y w son O; x e y son 1; A, D y E son C, y G es (CH₂)_n, en donde n es 1; proporcionando compuestos de la fórmula IN como se establece a continuación:

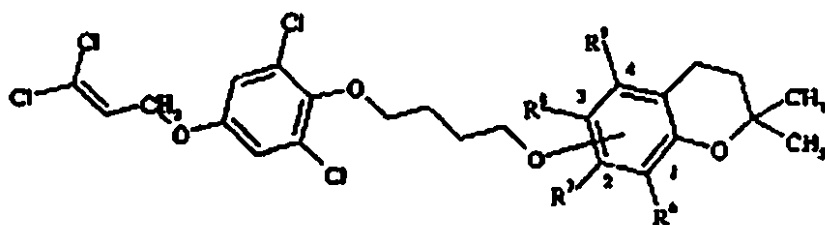


IN

Comp.	Punto de unión de D	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹
N.º	con el anillo				
	benzocondensado				

41	1	--	H	H	H
----	---	----	---	---	---

en donde R¹, R², R⁴, R¹⁰, y R¹¹ son hidrógeno; R, R³ y R⁵, s son cloro; M es -C(R³²R³³)C(R³⁴R³⁵)-, en donde R³² y R³³ son hidrógeno y R³⁴ y R³⁵ son metilo; q, r, s y u son 1, en donde R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²² y R²³ son hidrógeno, t, v y w son 0; x e y son 1; A, D y E son O, y G es (CH₂)_n, en donde n es 1; proporcionando compuestos de la fórmula IO como se establece a continuación:



IO

Comp.	Punto de unión de D	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹
-------	---------------------	----------------	----------------	----------------	----------------

N.º con el anillo
benzocondensado

54	1	--	H	H	Cl
----	---	----	---	---	----

Tabla 2

Derivados insecticidas de dihidrobenzofurano y
dihidrobenzopirano sustituidos con
(dinalopropenil) fenilalquilo

Comp. N.º	Fórmulas empíricas	Estado físico	Comp. N.º	Fórmulas empíricas	Estado físico
1	$C_{21}H_{19}Cl_5O_4$	Sólido	2	$C_{22}H_{22}Cl_4O_4$	Líquido
3	$C_{21}H_{21}Cl_5O_4$	Líquido	4	$C_{22}H_{21}Cl_5O_4$	Sólido, 86-90 °C
5	$C_{23}H_{23}Cl_5O_4$	Aceite	6	$C_{22}H_{21}BrCl_4O_4$	Sólido, 64-68 °C
7	$C_{23}H_2ICl_4NO_4$	Sólido, 88-93 °C			
9	$C_{25}H_{27}Cl_4NO_6$	Sólido, 106-110 °C	10	$C_{23}H_{25}Cl_3O_4$	Sólido, 68-70 °C
11	$C_{23}H_{24}Cl_4O_4$	Aceite	12	$C_{23}H_{24}Cl_4O_4$	Líquido
13	$C_{23}H_{23}Cl_5O_4$	Líquido	14	$C_{23}H_{23}Cl_5O_4$	Aceite

15	$C_{23}H_{23}Cl_3O_4$	Líquido	16	$C_{23}H_{23}Cl_3O_4$	Sólido, 56-60 °C
17	$C_{23}H_{23}BrCl_4O_4$	Semi- sólido	18	$C_{23}H_{23}BrCl_4O_4$	Líquido
19	$C_{23}H_{23}Cl_4IO_4$	Líquido	20	$C_{24}H_{23}Cl_4F_3O_4$	Líquido
21	$C_{24}H_{23}Cl_4NO_4$	Sólido, 89-95 °C	22	$C_{23}H_{23}Cl_4NO_6$	Sólido, 101-104 °C
23	$C_{24}H_{23}Cl_4NO_6$	Sólido, 72-75 °C	24	$C_{23}H_{23}Cl_4NO_4$	Líquido
25	$C_{25}H_{27}Cl_4NO_5$	Líquido	26	$C_{30}H_{29}Cl_4NO_5$	Líquido
27	$C_{26}H_{29}Cl_4NO_6$	Líquido	28	$C_{29}H_{29}Cl_4O_4$	Líquido
29	$C_{23}H_{23}Cl_4FO_4$	Líquido	30	$C_{23}H_{23}Cl_4O_5$	Líquido
31	$C_{26}H_{27}Cl_4NO_3$	Aceite	32	$C_{25}H_{27}Cl_4NO_4$	Aceite
33	$C_{21}H_{16}Cl_4F_4O_4$	Líquido	34	$C_{23}H_{26}Cl_4O_4S_2$	Líquido
35	$C_{22}H_{23}Cl_4O_5$	Líquido	36	$C_{23}H_{23}Cl_4O_5$	Líquido
37	$C_{23}H_{21}Cl_5O_5$	Líquido	38	$C_{23}H_{21}Cl_5O_5$	Líquido
39	$C_{23}H_{26}Cl_5O_5$	Aceite	40	$C_{24}H_{22}Cl_5O_5$	Aceite
41	$C_{24}H_{26}Cl_4O_4$	Líquido	42	$C_{24}H_{23}Cl_3O_4$	Líquido
43	$C_{24}H_{23}BrCl_4O_4$	Líquido	44	$C_{25}H_{23}Cl_4F_3O_4$	Líquido
45	$C_{24}H_{27}Cl_4NO_3$	Aceite	46	$C_{25}H_{29}Cl_4NO_3$	Aceite
47	$C_{27}H_{31}Cl_4NO_3$	Aceite	48	$C_{31}H_{33}Cl_4NO_3$	Aceite
49	$C_{23}H_{24}Cl_4O_5$	Aceite	50	$C_{23}H_{23}Cl_5O_5$	Aceite
51	$C_{25}H_{27}Cl_5O_4$	Aceite	52	$C_{23}H_{23}Cl_4NO_5$	Aceite
53	$C_{23}H_{23}Cl_4NO_5$	Sólido	54	$C_{23}H_{23}Cl_5O_4$	Aceite

Prueba de dieta tratada en superficie contra el gusano del tabaco

Los insecticidas candidatos se evaluaron en su actividad contra el gusano del tabaco (*Heliothis virescens* [Fabricius]) en una prueba de dieta tratada en superficie.

En esta prueba se colocó con pipeta un ml de dieta artificial basada en germen de trigo molido (65-70°C) en cada cavidad de una placa de múltiples cavidades de cuatro por seis (24 cavidades) (ID# 430345-15,5 mm diám. x 17,6 mm profundidad; Corning Costar Corp., One Alewife Center, Cambridge, MA 02140). Se dejó enfriar la dieta a temperatura ambiente antes del tratamiento con el insecticida candidato.

Para determinar la actividad insecticida, se prepararon soluciones de los insecticidas candidatos para las pruebas mediante un Packard 204DT Multiprobe® Robotic System (Packard Instrument Company, 800 Research Parkway, Meriden, CT 06450), en el cual el robot primero diluyó una solución estándar 50 milimolar en DMSO del insecticida candidato con una solución 1:1 de agua/acetona (V/V) en una relación de 1:7 de solución madre de agua/acetona. El robot luego colocó con pipeta 40 microlitros de la solución así preparada en la superficie de la dieta, en cada una de tres cavidades de la placa de cavidades múltiples de 24 cavidades. Se repitió el proceso con soluciones de otros siete insecticidas candidatos. Una vez

tratados, se dejaron secar los contenidos de la placa de cavidades múltiples, por lo que quedaron 0,25 milímetros de insecticida candidato en la superficie de la dieta, con una concentración de 0,25 milimolar. También se incluyeron en la prueba controles adecuados no tratados que sólo contenían DMSO en la superficie de la dieta.

Para las evaluaciones de la actividad insecticida de un insecticida candidato con tasas variables de aplicación, se estableció la prueba como se describió antes, con submúltiplos de la solución estándar de 50 milimolar en DMSO del insecticida candidato. Por ejemplo, la solución estándar 50 milimolar fue diluida por el robot con DMSO para obtener 5, 0,5, 0,05, 0,005, 0,0005 milimolar, o soluciones más diluidas del insecticida candidato. En estas evaluaciones se hicieron seis reiteraciones de cada tasa de aplicación colocada en la superficie de la dieta en la placa de 24 cavidades, hasta un total de cuatro tasas de aplicación del insecticida candidato en cada placa.

En cada cavidad se colocó una larva de gusano del tabaco, cada una con un peso de aproximadamente cinco miligramos. Después de colocar las larvas cada una en una cavidad, se selló la placa con cinta adhesiva de película de polietileno transparente. Se perforó la cinta sobre cada cavidad para asegurar el adecuado suministro de aire. Luego se mantuvieron

las placas en cámara de crecimiento a 25°C y 60% de humedad relativa durante cinco días (luz 14 horas/día).

Después del período de cinco días de exposición se evaluó la actividad insecticida para cada tasa de aplicación del insecticida candidato, como porcentaje de inhibición del peso de los insectos respecto del peso de los insectos de los controles no tratados, y el porcentaje de mortalidad, comparado con la cantidad total de insectos infestados.

Los datos de actividad insecticida con las tasas seleccionadas de aplicación de esta prueba se proveen en la Tabla 3. Los compuestos de prueba de la fórmula 1 se identifican con números que corresponden a los de la Tabla 1.

Tabla 3

Actividad insecticida de determinados derivados de dihidrobenzofurano y dihidrobenzopirano sustituidos con (dihalopropenil)fenilalquilo cuando se aplican a la superficie de la dieta del gusano del tabaco (*Heliothis virescens* [Fabricius])

Comp.	Mortalidad	Inhibición	Comp.	Mortalidad	Inhibición
N.º	porcentual	del	N.º	porcentual	del
		crecim.			crecim.
		porcentual			porcentual

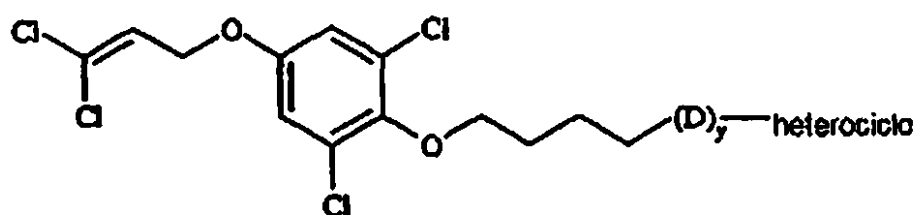
1	100	100	2	100	100
3	100	100	4	100	100
5	100	100	6	100	100
7	100	100			
9	0	79	10	100	100
11	100	100	12	100	100
13	100	100	14	100	100
15	100	100	16	100	100
17	100	100	18	100	100
20	100	100	21	100	100
22	100	100	24	100	100
25	100	100	27	100	100
28	100	100	29	100	100
30	100	100	31	100	100
32	100	100	33	100	100
34	100	100	35	100	100
36	100	100	37	100	100
39	100	100	39	100	100
40	100	100	41	100	100
42	100	100	43	100	100
44	100	100	45	100	100
46	100	100	47	100	100
48	100	100	49	100	100
50	100	100	51	100	100

52	100	100	53	100	100
54	100	100			

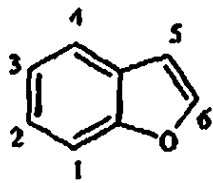
La concentración del insecticida candidato en la superficie de la dieta es de 0,25 milimolar.

Tal como surge de la Tabla 3, la totalidad de los compuestos de la presente invención estudiados proporcionaron 100% de mortalidad y 100% de inhibición de crecimiento del gusano del tabaco.

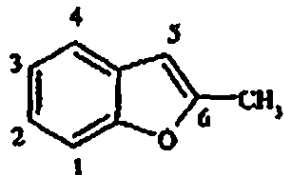
A los fines comparativos, el Compuesto 12 de la presente invención se ensayó en pruebas codo a codo con determinados compuestos derivados de benzofuranilo análogos, en donde se aplicaron los compuestos de ensayo al follaje de estas plantas. El Compuesto 12 y los compuestos análogos en estas pruebas tienen la siguiente estructura:



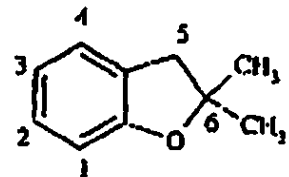
en donde heterociclo es:



A



B



C

un benzofuranilo un benzofuranilo 2,3--
dihidrobenzofuranilo

sustituido con metilo sustituido con dimetilo

en donde y es 1:

Comp. N.º	D	Heterociclo	Posición de la unión del heterociclo
12	O	C	1
W	O	A	1
X	O	B	1
Y	CH ₂	A	6
Z	O	A	4

Los compuestos 12, W, X e Y se ensayaron en cuanto a la actividad insecticida en evaluaciones foliares contra el gusano de la planta del tabaco (*Heliothis virescens* [Fabricius]), oruga del repollo (*Trichoplusia ni* [Hubner]) y polilla Diamondback (*Plutella xylostella*) usando los siguientes métodos:

Ensayo de tratamiento foliar contra el gusano del tabaco y la oruga del repollo

Plantas de arverjilla de nueve a diez días de edad (*Cicer arietinum*) se rociaron a 15 psi hasta goteo en las superficies superior e inferior con soluciones del compuesto de prueba para proporcionar tasas de aplicación de hasta 1000 ppm del químico de prueba. El solvente usado para preparar las soluciones de compuesto de prueba eran 10% de acetona o metanol (v/v) y 0,1% del agente tensioactivo octilfenoxipolietoxietanol en agua destilada. Se rociaron cuatro repeticiones, cada una con una planta de alverjilla, para cada tasa de aplicación del compuesto de prueba. Las plantas tratadas se transfirieron a una campana en donde se mantuvieron hasta que se secó el rocío.

Las cuatro plantas de alverjilla para cada repetición tratada con el compuesto de prueba antes descrito se retiraron de sus macetas, al cortar los tallos justo por encima de la línea de tierra. Las hojas cortadas y los tallos de las cuatro plantas de cada repetición se colocaron en tazas de papel individuales de 237 ml (8 onzas), que contenían un papel de filtro humedecido. Se contaron cinco larvas de gusano de tabaco o de la oruga del repollo (de 7 días) en cada taza, con cuidado de causar daño. Se colocó una tapa opaca sobre cada taza, que luego se mantuvo en una cámara de crecimiento durante un periodo de exposición de 96 horas a 25°C, 50% de

humedad relativa y un fotoperiodo de 12 horas de luz y 12 horas de oscuridad. Al final del periodo de exposición de 96 horas se abrieron las tazas, y se contó la cantidad de insectos muertos, moribundos y vivos. Mediante el recuento de insectos se expresó la eficacia del compuesto de prueba como porcentaje del control. El porcentaje del control se deriva de la cantidad total de insectos muertos (TD) más la cantidad total de insectos moribundos (TM), comparado con la cantidad total de insectos (TI) de la prueba:

$$\% \text{ de control} = \frac{TD + TM}{TI} \times 100$$

También se observó la condición de las plantas de la prueba, por la fototoxicidad y por la reducción de daño por alimentación, comparado con un control no tratado.

Las larvas se clasifican como "moribundas" si son incapaces de enderezarse cuando se las da vuelta, pero muestran movilidad, o si están muy reducidas en tamaño y no parecen alimentarse. Los resultados de estas pruebas respecto de gusanos de tabaco se establecen en la Tabla 4 siguiente.

Ensayo de Follaje Tratado contra la Polilla Diamondback

Se cortaron discos de 2,5 cm de diámetro de hojas de repollo de seis semanas y se sumergieron en soluciones del

compuesto químico del ensayo a diversas concentraciones para proporcionar tasas de aplicación de hasta 1000 ppm del compuesto del ensayo. El solvente usado para preparar las soluciones del compuesto del ensayo fue acetona o metanol al 10% (v/v) y 0,1% del surfactante octilfenoxipolietoxietanol en agua destilada. Se sumergieron cuatro replicados, cada uno con un disco de hoja de repollo, para cada tasa de aplicación del compuesto del ensayo. Los cuatro discos de hoja de repollo para cada replicado tratado se sumergieron durante cinco segundos en la solución del compuesto del ensayo, tal como se describió con anterioridad. Cada disco se colocó luego en recipientes Petrie individuales de 50 mm que contenían papel de filtro de 42,5 mm de diámetro, previamente humedecidos con 100 ml de agua. A continuación, los recipientes Petrie sin cubrir se dejaron descansar hasta que los discos de hoja se secaron. Después de este período, se colocaron cuidadosamente dos tercios de larvas de polillas crisálidas *diamondback* (de 10-14 días) en cada disco de hoja. Se colocó una tapa bien ajustada sobre cada recipiente Petrie, los que luego se mantuvieron en una cámara de crecimiento durante un período de exposición de 96 horas a 25°C, 50% de humedad relativa y un foto-período de 12 horas de luz y 12 horas de oscuridad. Al final del período de exposición de 96 horas, se quitó la tapa de los recipientes Petrie y se contó la cantidad de insectos muertos, moribundos y vivos. Usando los recuentos de insectos.

la eficacia del compuesto del ensayo se expresó en forma de control porcentual mediante los métodos establecidos anteriormente en los ensayos contra el gusano del tabaco y la oruga del repollo. Los resultados de estos ensayos contra la polilla diamondback se indican más abajo en la Tabla 4.

Tabla 4

Actividad Insecticida contra el Gusano del Tabaco, la Polilla Diamondback y la Oruga del Repollo en el Follaje

	Control porcentual a una tasa de aplicación de 30 ppm		
	TBW ¹	DBM ²	CR ³
Comp. 1			
Comp. 12	88	91	96
Comp. W	62	60	20
Comp. X	96	85	50
Comp. Y	5	No ensayado	No ensayado
Comp. Z	60	60	20

¹Gusano del Tabaco; ²Polilla Diamondback; ³Oruga del Repollo.

El análisis de los resultados de los ensayos anteriores indica claramente que, a pesar de que no hay una significativa diferencia entre el compuesto 12 y el compuesto X en el control del gusano del tabaco y la polilla diamondback, el compuesto 12 es más activo contra la oruga del repollo que el compuesto X. El compuesto 12 también es más activo contra las

tres especies de insectos que los compuestos W, Y y Z. Por lo tanto, cuando se lo compara con determinados compuestos análogos derivados del benzofuranilo, el compuesto 12 de la presente invención proporciona al menos un control igual o inesperadamente mejor del amplio espectro de especies de insectos que los derivados de benzofurano que se mencionaron anteriormente.

Ensayo de Follaje de Planta Entera contra la Oruga del Repollo

Para cada tasa de aplicación del compuesto del ensayo, se preparó una alícuota de 15 ml de la solución de ensayo. Se disolvió una cantidad suficiente del compuesto del ensayo en 1,5 ml de acetona para proporcionar una tasa de aplicación de hasta 1000 gramos/Ha. Luego se agregó cada solución a 13,5 ml de agua que contenía 300 ppm de un surfactante. Hubo cuatro replicados para cada tasa de aplicación del compuesto del ensayo, y todos los ensayos incluyeron un estándar químico conocido, así como también un estándar de agua y surfactante y verificaciones no tratadas.

Un máximo de 14 plantas de repollo de tamaño adecuado para cada tasa de aplicación y replicado se dispuso en una bandeja plástica de 28 orificios y se roció con la muestra de 15 ml del compuesto del ensayo usando un rociador de aguilón portátil equipado con una boquilla rociadora cónica, a una tasa de 30 galones/acre y a una presión de 40-44 psi. Las

verificaciones no tratadas se rociaron primero, seguidas de los compuestos del ensayo y los estándares, todos en un orden que iba desde la menor hasta la mayor tasa de aplicación. Una vez finalizado el rociado, las plantas del ensayo se dejaron secar al aire en la cinta transportadora sobre la cual fueron rociadas. Para cada tasa de aplicación y replicación, se forró una suficiente cantidad de recipientes Petrie, de 50 mm x 9 mm, con discos de papel de filtro y cada uno se humedeció con 0,5 ml de agua destilada. De cada planta de repollo replicada se cortaron al menos tres discos de 2,5 cm. Cada disco de hoja se colocó luego en un recipiente Petrie individual con el lado adaxial de la hoja hacia arriba. Luego de la ubicación de los discos de hojas, se colocaron dos larvas de oruga del repollo recién nacidas sobre cada disco. Cuando se completó la infestación, cada recipiente Petrie se cubrió y se mantuvo en una cámara de crecimiento durante un período de exposición de 96 horas a 25°C, 40%-60% de humedad relativa y un foto-período de 12 horas de luz y 12 horas de oscuridad. Al final del período de exposición de 96 horas, se abrieron los recipientes Petrie y se contó la cantidad de insectos muertos, moribundos y vivos. Usando los recuentos de insectos, la eficacia del compuesto del ensayo se expresó en forma de control porcentual. El control porcentual se deriva de la cantidad total de insectos muertos (TD) más la cantidad total de

insectos moribundos (TM) en comparación con la cantidad total de insectos (TI) en el ensayo:

$$\text{Control \%} = \frac{TD+TM}{TI} \times 100$$

La condición de las plantas del ensayo también se evaluó para determinar si hubo fitotoxicidad y reducción del daño por alimentación en comparación con un control no tratado. Las larvas se clasifican como "moribundas" si no logran volver rápidamente a su posición original cuando se las da vuelta pero muestran algún movimiento, o si su tamaño está severamente reducido y no parecen estar alimentándose. Los resultados de estos ensayos se muestran en la Tabla 5:

Tabla 5

Actividad Insecticida contra la Oruga del Repollo en el Follaje

Comp. N°	Control porcentual a la tasa de aplicación indicada		
	100 g	50 g	25 g
Comp. 12	100	100	89
Comp. X	13	9	8

Estos resultados indican claramente que el compuesto 12 es más activo contra la oruga del repollo que el compuesto X.

Fotoestabilidad

Nuevamente, a los fines comparativos, el compuesto 12 de la presente invención fue probado en ensayos paralelos con compuestos análogos derivados del benzofuranilo designados como compuestos W, X, Y y Z, como se estableció con anterioridad, para determinar su estabilidad fotoquímica, es decir, su velocidad de fotólisis. Estos ensayos se llevaron a cabo de la siguiente manera:

Para cada compuesto ensayado, se mancharon tres cubreobjetos de microscopio de vidrio (12 mm de diámetro) para cada período de iluminación (1, 3, 6, 12 y 24 horas) con 10 microlitros de una solución del compuesto del ensayo con 1 mg/ml de acetonitrilo o metanol. También se mancharon tres cubreobjetos con el compuesto del ensayo y no se iluminaron. El material de estos cubreobjetos no iluminados se analizó al final del experimento, como se describe a continuación, para determinar la estabilidad del compuesto del ensayo sobre el vidrio. Los solventes en cada 10 microlitros de solución de cada cubreobjetos se dejaron evaporar, tras lo cual quedó una delgada capa del compuesto del ensayo sobre cada cubreobjeto. Tres de los cubreobjetos que representaban el período de iluminación de hora cero se colocaron luego en un vial de centelleo de 20 ml. En el vial se colocó 1 ml de acetonitrilo, que extrajo el compuesto químico del ensayo del cubreobjeto. La solución se pasó entonces a un vial de dos dram para

efectuar un análisis por HPLC. El área promedio del pico por HPLC generada por esta muestra definió el nivel inicial del compuesto del ensayo. Los cubreobjetos restantes se colocaron luego en la cámara enfriada por agua de la plataforma de exposición de un iluminador Suntast CPS (Heraeus Instruments GmbH; Bereich Original Hanau, Hersaenusstrasse R-14, Postfach 1563, D-6450 Hanau 1). La plataforma de exposición se cubrió con una placa de cuarzo y se mantuvo a aproximadamente 25°C durante todo el ensayo. El iluminador Suntast CPS emplea una lámpara de xenón filtrado, la que proporciona una iluminación de espectro e intensidad similares a los de la luz solar. Se sacaron del iluminador tres cubreobjetos para cada compuesto del ensayo tras 1, 3, 6, 12 y 24 horas de iluminación continua. Aproximadamente ocho horas de iluminación equivalen a un día de verano a 40° de latitud norte. Los tres cubreobjetos de cada uno de los periodos de iluminación se trataron tal como se describió con anterioridad y se analizaron por HPLC. El área promedio del pico por HPLC de cada uno de estos periodos de iluminación representa una cantidad menor del compuesto del ensayo cuando se compara con el nivel inicial del compuesto del ensayo según fue determinado a partir de la muestra correspondiente a la iluminación de hora cero. Los porcentajes del compuesto del ensayo que quedaron en estos periodos de iluminación se usaron para generar una curva de degradación, en la cual se determinó

una vida media en horas para cada compuesto del ensayo. Las vidas medias relativas para cada compuesto en comparación con la del compuesto 12 se calcularon entonces como un porcentaje de la vida media del compuesto 12. Los resultados de estos ensayos se muestran en la Tabla 6 a continuación:

Tabla 6

Fotoestabilidad en horas de vida media

Compuesto N°	Fotólisis Vida Media (horas)	Porcentaje de la Vida Media del Compuesto 12
12	19	100%
W	11	58%
X	6	32%
Y	4	21%
Z	4	21%

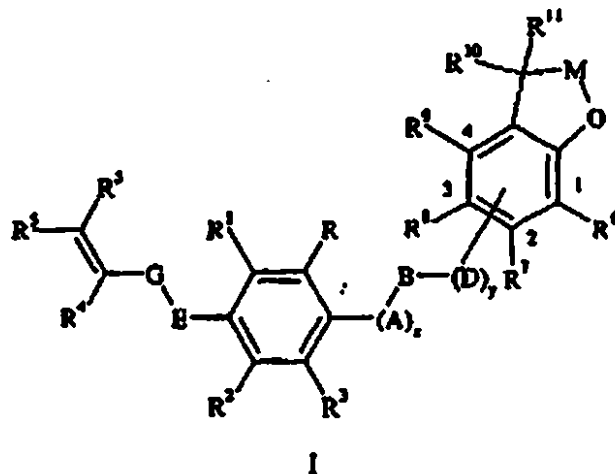
Los análisis de los resultados de los ensayos anteriores indican claramente que el compuesto 12 es más fotoestable que cualquiera de los derivados de benzofuranilo. El compuesto W, el derivado de benzofuranilo más estable ensayado, tiene sólo un poco más de la mitad (58%) de la fotoestabilidad del compuesto 12.

Si bien esta invención se describió con énfasis sobre las formas de realización de preferencia, los expertos en el arte comprenderán que se pueden usar variaciones de las realizaciones de preferencia y que se pretende que la

invención se ponga en práctica de otras maneras que las específicamente descritas en la presente. En consecuencia, la presente invención incluye todas las modificaciones abarcadas en el espíritu y el alcance de la invención, según se define en las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de la fórmula I:



en donde

-R y R³ están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, halógeno, hidroxí, alquilo (C₁-C₃), cicloalquilo (C₃-C₆), alquenilo (C₂-C₅), alquinilo (C₂-C₅), haloalquilo (C₁-C₃), alcoxi (C₁-C₃), haloalcoxi (C₁-C₃), alquiltio (C₁-C₃), haloalquiltio (C₁-C₃), alquilsulfonilo (C₁-C₃), haloalquilsulfonilo (C₁-C₃), ciano, nitro; amino opcionalmente sustituido, en donde el sustituyente opcional se selecciona de alquilo (C₁-C₄), alquilcarbonilo (C₁-C₃) y alcoxycarbonilo (C₁-C₃); imidazolinilo opcionalmente sustituido, imidazolinilo opcionalmente sustituido, oxazolinilo opcionalmente sustituido, oxazolinilo opcionalmente sustituido, oxadiazolinilo opcionalmente sustituido, tiazolinilo opcionalmente sustituido,

pirazolilo opcionalmente sustituido, triazolilo opcionalmente sustituido, furanilo opcionalmente sustituido, tetrahidrofuranilo opcionalmente sustituido, dioxolanilo opcionalmente sustituido, dioxanilo opcionalmente sustituido, $-C(=J)-K$ y $-C(R^{12})-Q-R^{13}$, en donde el sustituyente opcional está seleccionado de alquilo (C_1-C_4), haloalquilo (C_1-C_4), alcoxi (C_1-C_4), alcoxialquilo (C_2-C_4), cicloalquilo (C_3-C_6), alquenilo (C_2-C_3), alquinilo (C_2-C_3), ciano, nitro y arilo; en donde

J está seleccionado de O, S, NR^{14} y NOR^{14} , en donde R^{14} es hidrógeno, alquilo (C_1-C_4), haloalquilo (C_1-C_4), arilo y arilalquilo (C_1-C_4);

K está seleccionado de hidrógeno, alquilo (C_1-C_3), haloalquilo (C_1-C_3), alcoxi (C_1-C_3), alquilamino (C_1-C_3) y dialquilamino (C_1-C_3);

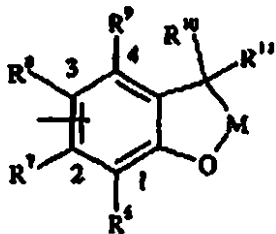
Q está seleccionado de O, S y NR^{14} , en donde R^{14} es como se describió con anterioridad;

R^{12} y R^{13} están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, alquilo (C_1-C_4) y haloalquilo (C_1-C_4), y R^{12} y R^{13} pueden tomarse junto con $-T(CHR^{14})_m-$, en donde m es un número entero de 2 a 4; T está seleccionado de O, S y NR^{14} , en donde R^{14} es como se describió con anterioridad;

- R¹ y R² están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, halógeno y alquilo (C₁-C₃);
- R⁴ es hidrógeno;
- R⁵, s están seleccionados, de modo independiente, de halógeno;
- E está seleccionado de CH₂, O, S y NR¹⁵, en donde R¹⁵ está seleccionado de hidrógeno, alquilo (C₁-C₃), alcoxi (C₁-C₃)-alquilo (C₁-C₃), arilalquilo (C₁-C₃), alquénil (C₂-C₄)-alquilo (C₁-C₃), haloalquénil (C₂-C₄)-alquilo (C₁-C₃), dialquil (C₁-C₃)-fosfonato, formilo, alquilcarbonilo (C₁-C₃), haloalquilcarbonilo (C₁-C₃), alcoxi (C₁-C₃)-alquilcarbonilo (C₁-C₃), arilcarbonilo y alquilsulfonilo (C₁-C₃);
- G está seleccionado de O, S, CH₂O* y (CH₂)_n, en donde el asterisco denota la unión con E, y n es un número entero seleccionado de 1, 2 y 3, con la condición de que E y G no sean simultáneamente O o S,
- x es un número entero seleccionado de 0 ó 1;
y cuando x es 1,
- A está seleccionado de O, S(O)_p y -NR¹⁵, en donde p es un número entero seleccionado de 0, 1 y 2, y R¹⁵ es como se describió con anterioridad;
- B es un grupo de puente,
- * (CR¹⁶R¹⁷)_q-(CR¹⁸R¹⁹)_r-(CR²⁰R²¹)_s-L_t-(CR²²R²³)_u-(CR²⁴R²⁵)_v-(CR²⁶R²⁷)_w-, en donde el asterisco denota unión en A;

- q, r, s, u, v y w son números enteros seleccionados, de modo independiente, de 0, 1 y 2; y
- cuando q, r, s, u, v y w son 1 ó 2,
- R¹⁶ a R²⁷, inclusive, están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, alquilo (C₁-C₃), haloalquilo (C₁-C₃), alcoxi (C₁-C₃)-alquilo (C₁-C₃) y cicloalquilo (C₃-C₆);
- t es un número entero seleccionado de 0 ó 1; y
- cuando t es 1,
- L está seleccionado de CH=CH; O, S(O)_p; CS(O)_z, S(O)_zO, NR²⁸; N(óxido)R²⁸; NR²⁸SO₂; NR²⁸C(=O)NR²⁹; Si(CH₃)₂; C(=O), OC(=O), NHC(=O); OH=CH; HC=NO; C(=O)O; C(=O)NH; C(=NOR³⁰) y [CR³⁰R³¹]₂, en donde p es como se describió con anterioridad, R²⁸ y R²⁹ están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, alquilo (C₁-C₃), alquilsulfonilo (C₁-C₃), alquilcarbonilo (C₁-C₃), alquenilo (C₂-C₃) y alquínilo (C₂-C₃); z es un número entero seleccionado de 1 ó 2; y R³⁰ y R³¹ están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno y alquilo (C₁-C₃);
- y es un número entero seleccionado de 0 ó 1; y cuando y es 1,
- D está seleccionado de O; S(O)_p; y NR³², en donde p y R³² son como se describieron previamente, en donde D está unido al
-

resto del anillo benzocondensado representado en la fórmula I en cualquiera de las posiciones 1-, 2-, 3- o 4- designadas:



en donde

-R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, halógeno, alquilo (C₁-C₄), cicloalquilo (C₃-C₆), alquenilo (C₂-C₅), alquinilo (C₂-C₅), haloalquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), haloalcoxi (C₁-C₄), alquiltio (C₁-C₄), haloalquiltio (C₁-C₄), alquilsulfonilo (C₁-C₄), haloalquilsulfonilo (C₁-C₄), ciano, nitro, arilo, alquilocarbonilamino, arilcarbonilamino y alcoxi (C₁-C₄)carbonilamino;

-R¹⁰ y R¹¹ están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, halógeno, hidroxilo, alquilo, haloalquilo, alcoxi, o R¹⁰ y R¹¹ tomados juntos son =O que forman un grupo carbonilo; u

-OCH₂CH₂O- o -SCH₂CH₂S- que forman un grupo cetal o tiocetal; o NOR¹⁵ que forman una oxima, en donde R¹⁵ es como se describió con anterioridad;

-M está seleccionado de *C(R¹²R¹³) y *C(R¹²R¹³)C(R¹⁴R¹⁵), en donde el asterisco indica una unión con O y, en donde R¹² a R¹⁵ están

seleccionados de halógeno, alquilo (C_1-C_4), alcoxi (C_1-C_4)-alquilo (C_1-C_4) y haloalquilo (C_1-C_4);
y sus sales aceptables en agricultura.

2. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en donde R y R^1 están seleccionados, de modo independiente, de halógeno y alquilo (C_1-C_3);

R^1 , R^2 y R^4 son hidrógeno;

R^3 , s están seleccionados, de modo independiente, de cloro, bromo, y flúor;

E es O;

G es $(CH_2)_n$, en donde n es 1; x es 1, y A es O;

y

cuando q, r, s, u, v y w son 1 ó 2, R^{16} a R^{27} , inclusive, son hidrógeno;

t es 0 ó 1,

y

cuando t es 1,

L está seleccionado de O, $OC(=O)$, $NHC(=O)$, $CN=CH$, y $CH=NO$;

y es 1,

y

D está seleccionado de O; $S(O)_p$; y NR^{15} , en donde p es 0, y R^{15} está seleccionado de hidrógeno, alquilo (C_1-C_3), arilalquilo (C_1-C_3), alquenil (C_2-C_4)-alquilo (C_1-C_3), y haloalquenil (C_2-C_4)-alquilo (C_1-C_3), en donde D está unido al resto

benzocondensado representado en la fórmula I en la posición 1 ó 4 designada;

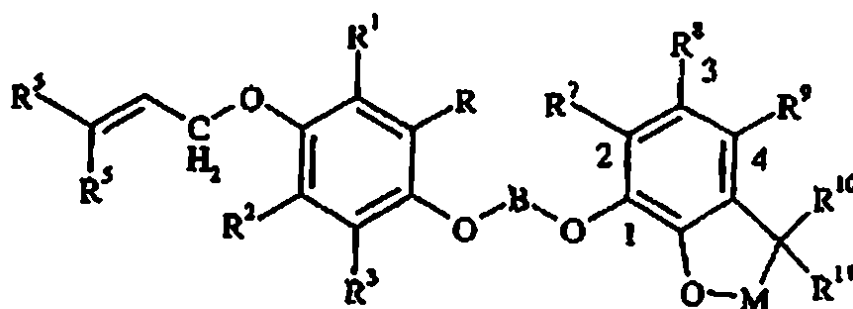
R^6 , R^7 , R^8 y R^9 están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, halógeno, haloalquilo (C_1-C_4) y nitro;

R^{10} y R^{11} son hidrógeno, o R^{10} y R^{11} se toman junto con O para formar un grupo carbonilo;

y

M es $C(R^{32}R^{33})$, en donde R^{32} y R^{33} son, de modo independiente, alquilo (C_1-C_4).

3. Un compuesto de la fórmula II



Fórmula II

en donde:

- R^1 y R^2 son hidrógeno;
- R y R^3 están seleccionados de halógeno y alquilo (C_1 a C_4);
- R^4 es halógeno;
- R^5 , R^6 y R^7 son hidrógeno, halógeno, haloalquilo (C_1-C_4) o nitro;
- R^{10} y R^{11} son hidrógeno o tomados juntos son =O;
- B es $(CH_2)_n$, en donde n es un número entero de 2 a 6; y

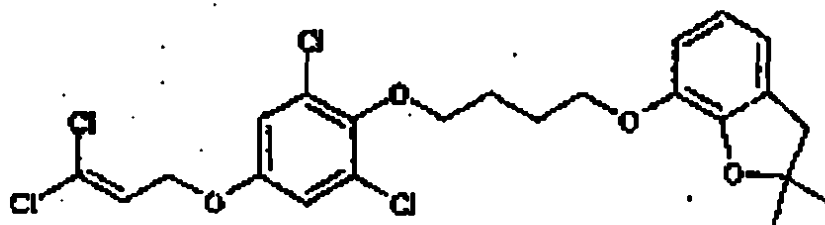
- M es $C(R^{32}R^{33})$, en donde R^{32} y R^{33} son halógeno o alquilo (C_1 - C_4).

4. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 3, en donde

- C^{32} y C^{33} son alquilo C_1 a C_4 .

5. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 3, en donde C^{32} y C^{33} son metilo.

6. El compuesto:



a saber, 5-(3,3-dicloroprop-2-eniloxi)-2-[4-(2,2-dimetil(2,3-dihidrobenzo[2,3-b]furan-7-iloxi)butoxi)-1,3-diclorobenceno.

7. Una composición que comprende una cantidad de eficacia insecticida de un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 en mezcla con al menos un extensor o coadyuvante de aceptación agrícola.

8. La composición insecticida de acuerdo con la reivindicación 7 que, además, comprende uno o más segundos compuestos seleccionados del grupo que consiste en pesticidas, reguladores del crecimiento de las plantas, fertilizantes y acondicionadores del suelo.

9. Un método para controlar insectos, que comprende la aplicación de una cantidad de eficacia insecticida de una composición de acuerdo con la reivindicación 7 en un sitio donde están presentes insectos o donde se espera que estén presentes.

10. Un método para controlar insectos, que comprende la aplicación de una cantidad de eficacia insecticida de una composición de acuerdo con la reivindicación 8 en un sitio donde están presentes insectos o donde se espera que estén presentes.