



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT
SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No.

05-108140

54. TÍTULO **DERIVADOS DE DIHIDROBENZOFURANO
Y DIHIDROBENZOPIRANO**

**INSECTICIDAS SUSTITUIDOS CON
(DIHALOPROPENIL) FENILALQUILO**

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE **FMC CORPORATION**

DOMICILIO **PHILADELPHIA, PENNSYLVANIA, EE.UU.**

74. APODERADO **CARLOS ORLANDO MAYA RODRIGUEZ**

22. BOGOTÁ, D. C., **OCTUBRE 24 de 2005**

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

Radicación : 05108140 00000000
Fecha (AMB): 2005-10-24 17:00:07
Tramite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Folios: 119

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

1. SOLICITUD DE:
☒ Patente de Invención ☐ Patente de Modelo de Utilidad
☐ Capitulo I ☒ Capitulo II

SOLICITANTE
(71)

Nombre: FMC Corporation
Dirección: 1735 MARKET STREET
PHILADELPHIA
Domicilio PENNSYLVANIA U.S.A.
Lugar de Constitución: DELAWARE
Teléfono Fax
E-mail:

IDENTIFICACION
C.C. ☐ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐
Cual
Número:

3.
REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: CARLOS ORLANDO MAYA
RODRIGUEZ
Dirección: Cr. 13 A No 28-38, Mz 2
Bufete 245. Parque Central Bavaria
Teléfono 3419841 Fax 3368592
E-mail: tmcarlos@etb.net.co

IDENTIFICACION
C.C. ☒ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐
Cual
Número: 17,117,818 TP: 17,402

4.
INVENTOR(ES)
(72)

Nombres: 1 THEODORIDIS, George.
2 BARRON, Edward, J.
3 SUAREZ, Dominic, P.
Dirección: 1 45 Monroe Lane, Princeton, NJ 08540, EE.UU.
2 3292 Nottingham Way, Trenton, NJ 08619, EE.UU.
3 1585 Ginko Lane, Yardley, PA 19067, EE.UU.
Nacionalidad o Domicilio: 1 Ciudadano de EE.UU.
2 Ciudadano de EE.UU.
3 Ciudadano de EE.UU.

OTROS INVENTORES EN HOJA ANEXA

5. PCT (86)
Solicitud internacional No. PCT/US2004/012886 Fecha: 27 de abril de 2004
Publicación internacional No. WO 2004/098283 A2 Fecha: 18 NOVIEMBRE DE 2004

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

7. Clasificación Internacional (51) A61K

8. Prioridad
Si ☒ No ☐

(33) País de Origen
EE.UU.

(32) Fecha
30 ABRIL DE 2003

(31) Número de Solicitud
60/466.674

9. Comprobante de pago No. 05 - 81734 Fecha OCTUBRE 24 DE 2005
Comprobante de pago No. 05 - 81738 Fecha OCTUBRE 24 DE 2005

HOJA ANEXA INVENTORES

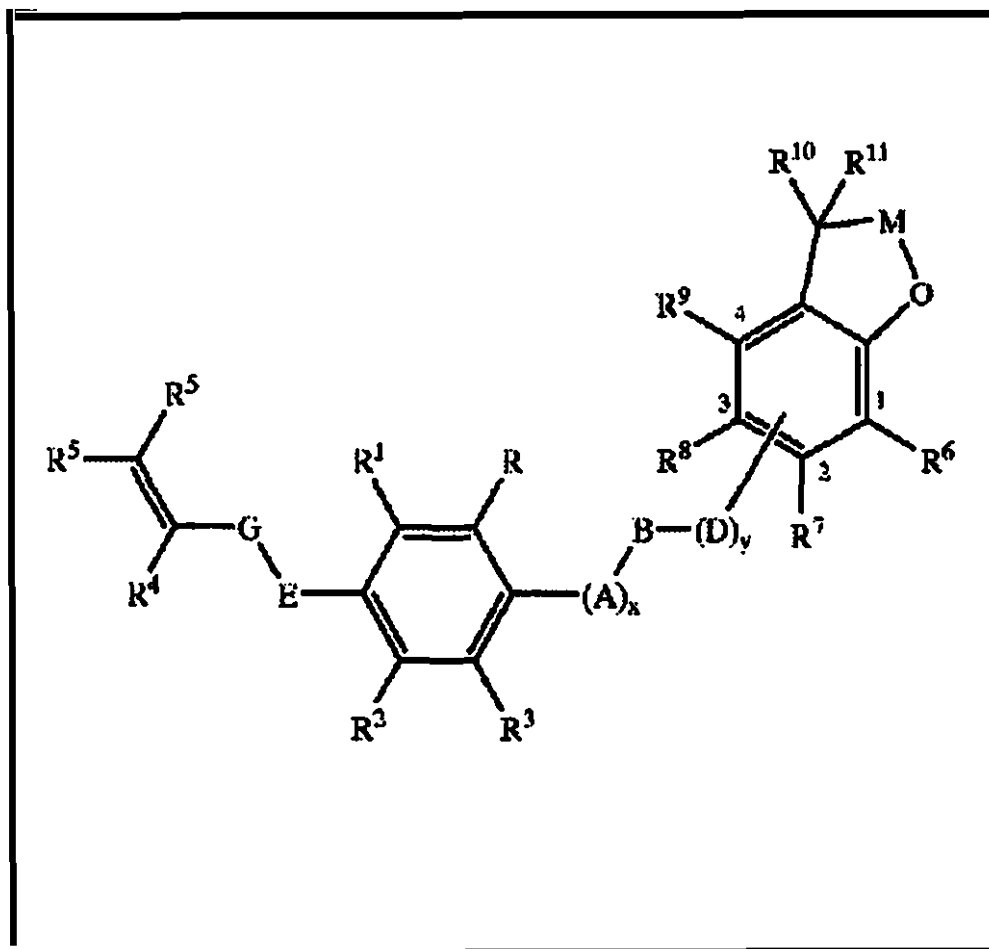
4.	Nombres: 4 ZHANG, Y. Larry. 5 DING, Ping. 6 ROUSH, David, M. 7 DONOVAN, Stephen, F. 8 ZAWACKI, Frank, J. 9 YEAGER, Walter, H. 10 LYGA, John, W. 11 COHEN, Daniel H.
INVENTOR(ES) .(72)	Dirección: 4 26 Terrier Place, Kendall Park, NJ 08824, EE.UU. 5 110 Fountayne Lane, Lawrenceville, NJ 08648, EE.UU. 6 14 Hamilton Avenue, Princeton, NJ 08542, EE.UU. 7 P.O. Box 121, Revere, PA 18953, EE.UU. 8 1226 Pebble Court, Yardley, PA 19067, EE.UU. 9 274 Hickory Road, Yardley, PA 19067, EE.UU. 10 105 Old Madisonville Road, Basking Ridge, NJ 07920, EE.UU. 11 39 Vandeventer Avenue, Princeton, NJ 08542, EE.UU. Nacionalidad o Domicilio: 4 Ciudadano de EE.UU. 5 Ciudadano de China. 6 Ciudadano de EE.UU. 7 Ciudadano de EE.UU. 8 Ciudadano de EE.UU. 9 Ciudadano de EE.UU. 10 Ciudadano de EE.UU. 11 Ciudadano de EE.UU.

10.

Anexos

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

11. FIGURA CARACTERISTICA



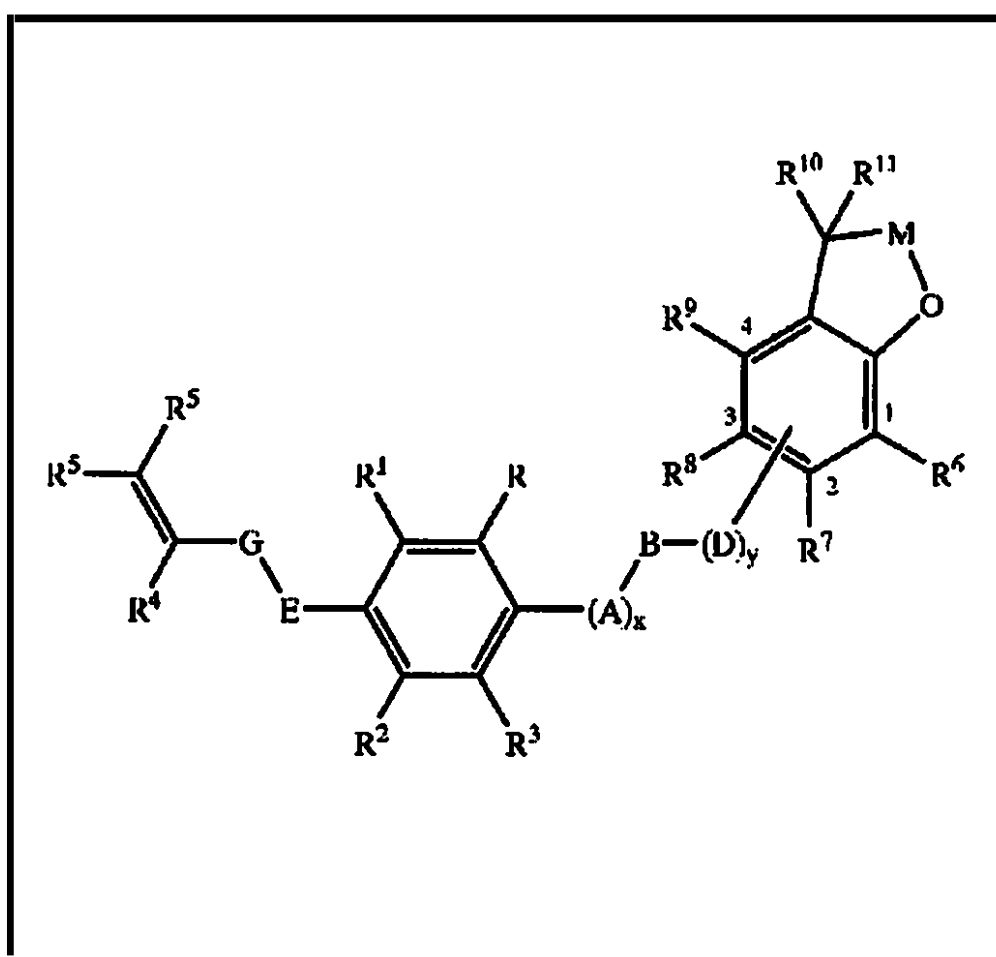
12. Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: CARLOS ORLANDO MAYA RODRIGUEZ

FIRMA:

[Handwritten signature]

C.C 17,117,818 TP 17,402



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 05 - 81,734
FECHA : OCTUBRE 24 DE 2005

NIT : 800176
SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicacion : 05106140 00000000 Folios: 119
Fecha (AND): 2005-10-24 17:00:07
Tramite : 011 PCI-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CARLOS TAMAYO Y ASOCIADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	44805415	24/10/2005	1,772,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
1		TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	443,000.00
		TOTAL :	\$ 443,000.00

SON: CUATROCIENTOS CUARENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 05100140 00000000

Folios: 119

Fecha (AMD): 2005-10-24 17:00:07

Tramite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTAC

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 05 - 81.738

FECHA : OCTUBRE 24 DE 2005

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CARLOS TAMAYO Y ASOCIADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	44805414	24/10/2005	1,333,500.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
795	50005-01-01	SOLICITUDES	
		117 PALABRA ADICIONAL (DE MAS DE 150)	333,900.00
		TOTAL :	\$ 333,900.00

SON: TRESCIENTOS TREINTA Y TRES MIL NOVECIENTOS PESOS

RESPONSABLE : _____

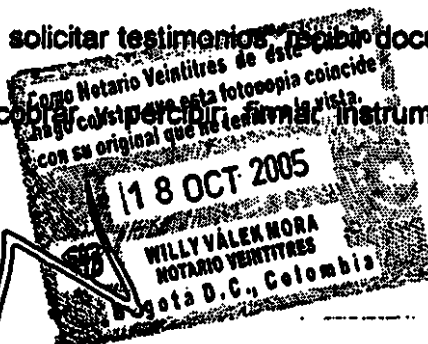
RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

12/08:29
\$29.00



N 001620244

FOLIO 1601.- PRIMERA COPIA.- ESCRITURA NUMERO OCHOCIENTOS CUARENTA Y CUATRO.- En la Ciudad de Buenos Aires, Capital de la República Argentina, a doce de noviembre de dos mil dos, ante mi, Escribano Autorizante, titular del Registro Notarial número 1331, **COMPARECE** el Doctor **Daniel GOYTIA**, argentino, mayor de edad, casado, L.E. número 4.526.965, domiciliado en Avenida Leandro N. Alem 449, 3º piso, de esta Ciudad.- El compareciente es persona hábil y de mi conocimiento, doy fe, así como que **DICE**: I.- Que por escritura de fecha 11 de junio de 2001, pasada ante mi al folio 1177 del Protocolo de este mismo Registro, a mi cargo, al que me remito, doy fe, se protocolizó un Poder otorgado por "**FMC Corporation**", con domicilio en 1735 Market Street Philadelphia, Pennsylvania, a su favor.- II.- Que viene por la presente a **SUSTITUIR** el citado mandato, reservándose para sí las facultades a favor de "**CARLOS TAMAYO & ASOCIADOS**" y/o Carlos Orlando Maya Rodríguez y/o Gustavo Calderon Rosero y/o Carmen Graciela Florez y/o Clara Cortes Charry, con domicilio en Carrera 7 N° 17-51, Of. 710, Edificio Carrera Séptima, Bogotá, **COLOMBIA**, para actuar en dicho país con las siguientes facultades: "...con poder amplio y suficiente para reca-
bar de las autoridades nacionales que corresponda, sean estas administrativas y/o judiciales, la obtención de "**PATENTES, MODELOS Y MARCAS, EN ARGENTINA Y EN LOS DEMÁS PAÍSES LATINOAMERICANOS**", y realizar, todos los trámites conducentes para proteger los derechos de la mandante, a cuyo efecto, los faculta para efectuar ante dichas autoridades nacionales, administrativas y/o judiciales, todos los trámites necesarios a los objetos indicados, presentar solicitudes, alegatos, oposiciones, protestas, apelaciones y demandas; desistir arreglar y transigir; aceptar cesiones y transferencias; solicitar testimonios, copias de documentos y otros valores; justificar explotaciones; cobrar y percibir, firmar instrumentos públicos,





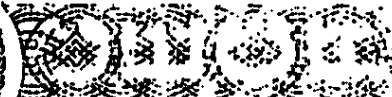
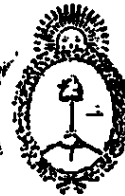
N 001620244

privados y escrituras públicas; para renunciar o no a las gestiones judiciales; y
hacer cuanto fuere necesario ante las autoridades nacionales, judiciales y/o ad-
ministrativas, sea como demandante o como demandado, para proteger los intere-
ses del mandante, con facultad de substituir este instrumento y revocar tal sustitu-
ción. Se deja constancia que las facultades enumeradas en este mandato, son
meramente ejemplificativas y no limitativas de otras facultades implícitas, por cuyo
motivo, los mandatarios quedan autorizados para ejercer sin restricción alguna
todos los derechos que acuerde la ley que se relacionen y/o emerjan y/o que sean
consecuencia del objeto del presente poder y ya sea ello en razón de la legislación
vigente y/o de la legislación que en el futuro se promulgue.- LO TRANSCRIPTO ES
COPIA FIEL, doy fe, de las partes pertinentes del mandato relacionado.- LEIDA y
ratificada, así lo expresó, otorgó, aceptó y firmó, por ante mi, doy fe.- "SIGUE UNA
FIRMA".- Esta mi sello.- Ante mi: ALEJANDRO M. LIPORACE.- CONCUERDA con
su escritura matriz que pasó ante mi, al folio 1601 del Protocolo del Registro 1331,
a mi cargo. PARA LOS APODERADOS expido esta PRIMERA COPIA en UNA
FOJA de Actuación Notarial número N 001620244 que sello y firmo en el mismo
lugar y fecha de su otorgamiento, doy fe.-





LEGALIZACION
LEY 404



L005409155

EL COLEGIO DE ESCRIBANOS de la Ciudad de Buenos Aires, Capital Federal de la República Argentina, en virtud de las facultades que le confiere la ley vigente, LEGALIZA la firma y sello del escribano **ALEJANDRO MARIA LIPORACE**

obstantes en el documento anexo, presentado en el día de la fecha bajo el N° **021113281955/8** La presente legalización no juzga sobre el contenido y forma del documento.

Buenos Aires, **Miércoles 13 de Noviembre de 2002**




ESC. MARIA EVELINA MASSA
COLEGIO DE ESCRIBANOS
CONSEJERA



APOSTILLE

(Convention de la Haye du 5 octobre 1961)

1. PAIS _____ ARGENTINA _____

El presente documento público

2. Ha sido firmado por Maria Cristina Ries

3. Quien actúa en calidad de Ida

4. Lleva el sello/timbre de Telefonía

Baib

5. En Buenos Aires el 19 NOV 2002

7. Por UNIDAD DE COORDINACIÓN LEGISLACIONES

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES, COMERCIO

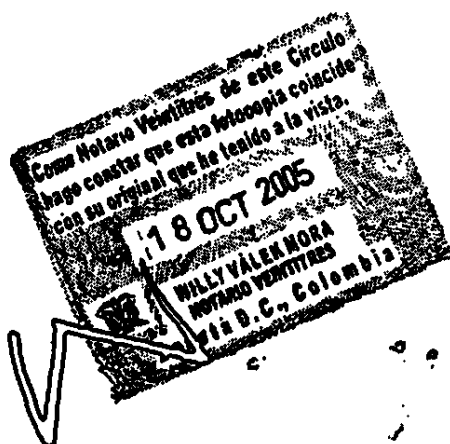
INTERNACIONAL Y CULTO

El número es: 977761

Sello y timbre:



Maria Cristina Ries
Da. MARIA CRISTINA RIESZ
Unidad de Coordinación Legislaciones
Ministerio de Relaciones Exteriores
Comunicación y Certeza



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,

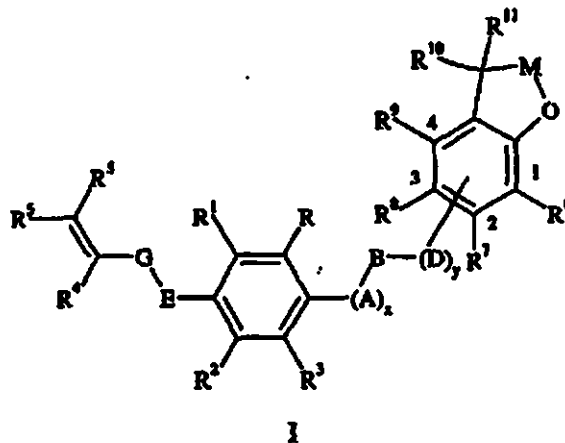
falta de efectos no deseables en cultivos blanco y determinadas características físicas. Las características físicas deseables para que un compuesto se use en un ambiente a la intemperie incluyen, *inter alia*, la estabilidad fotoquímica en las condiciones del campo. Los insecticidas y acaricidas fotoestables, 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-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); 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), alcoxi (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 ($\text{C}_1\text{-C}_3$), alquénil ($\text{C}_2\text{-C}_4$)-alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_3$), haloalquénil ($\text{C}_2\text{-C}_4$)-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);

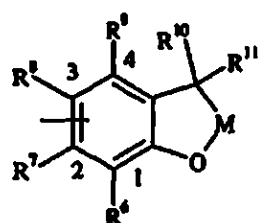
t es un número entero seleccionado de 0 ó 1; y
cuando t es 1,

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 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.

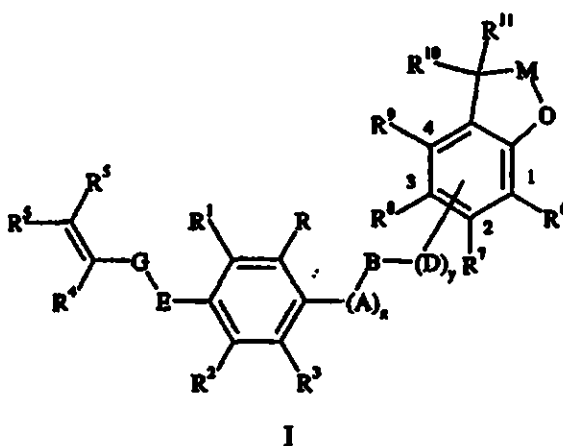
La presente invención también incluye composiciones que
 contienen una cantidad de eficacia insecticida de al menos un
 compuesto de la fórmula I, y opcionalmente, una cantidad

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, hidroxilo, 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 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, 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), alcoxi (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 ($\text{C}_1\text{-C}_3$), alquénil ($\text{C}_2\text{-C}_4$)-alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_3$), haloalquénil ($\text{C}_2\text{-C}_4$)-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,

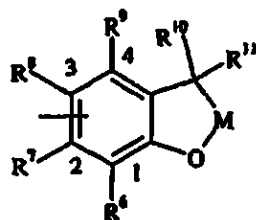
R¹⁶ a R²⁷, inclusive, están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, alquilo (C₁-C₃), haloalquilo (C₁-C₃), alcoxi (C₁-C₃)-alquilo (C₁-C₃) y cicloalquilo (C₃-C₆);

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 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.

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;

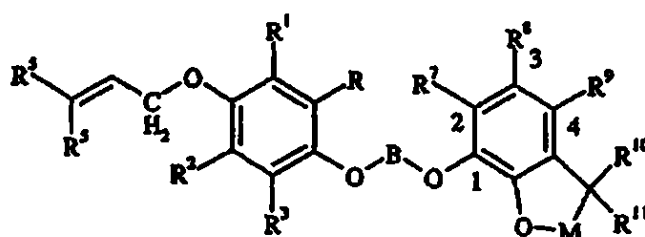
R^6 , R^7 , R^8 y R^9 están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, halógeno, haloalquilo (C_1-C_4) y nitro;

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

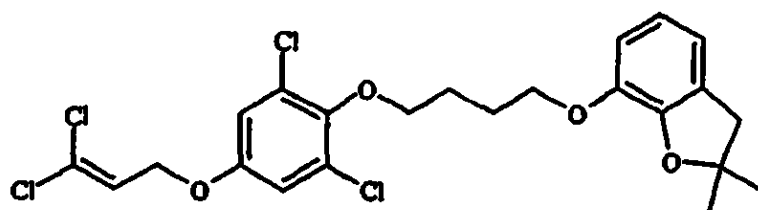


Fórmula II

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;
- R⁴ es halógeno, en especial cloro o bromo;
- R⁵, R⁶ y R⁷ son hidrógeno, halógeno, haloalquilo o nitro, en especial hidrógeno;
- R⁸ y R⁹ 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(R¹⁰R¹¹), en donde R¹⁰R¹¹ 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 R⁴ son cloro; n es 3 ó 4 y R¹⁰ y R¹¹ 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.

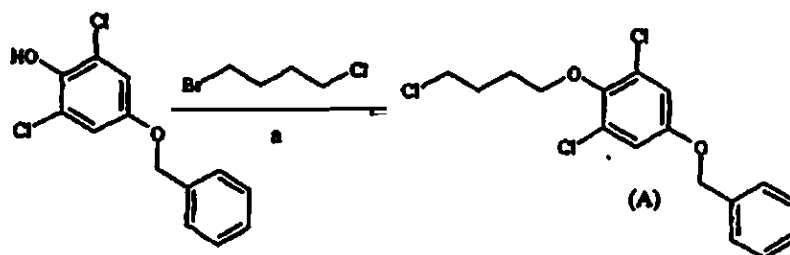
Tal como se usa en esta memoria descriptiva y a menos que se indique otra cosa, los términos sustituyentes "alquilo" y "alcoxi", usados solos o como parte de un resto de mayor tamaño, incluyen cadenas lineales o ramificadas de al menos uno o dos átomos de carbono, como sea adecuado para el sustituyente, 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.

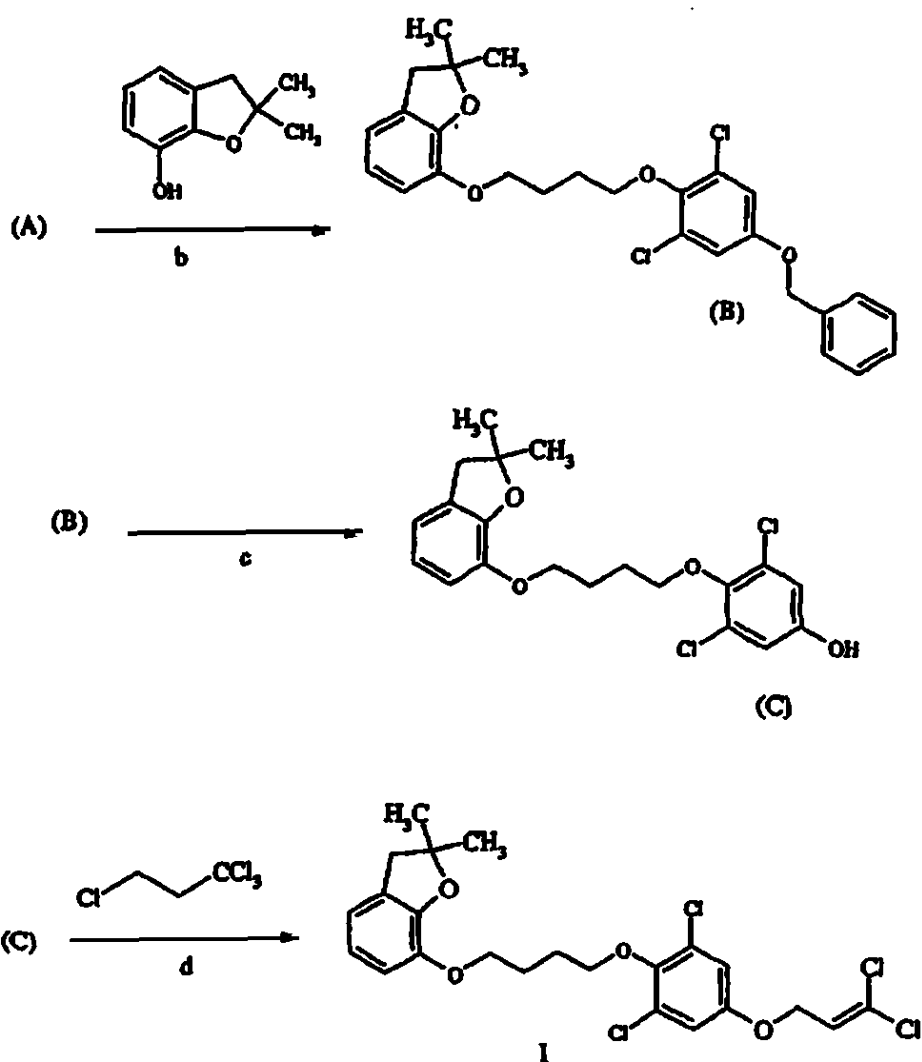
Los derivados de arilalqueno sustituidos de la fórmula I se pueden sintetizar mediante métodos que son individualmente conocidos por los especialistas en el arte a partir de compuestos intermediarios disponibles.

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

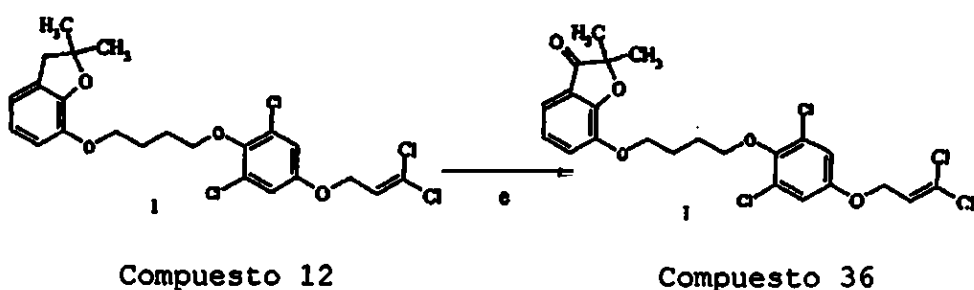
a) K_2CO_3 /DMF/TA b) K_2CO_3 /DMF/80 °C c) H_2 /10% de Pd sobre carbón/EtOH d) K_2CO_3 /DMF/80 °C

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-2,3-dihidrobenczo[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



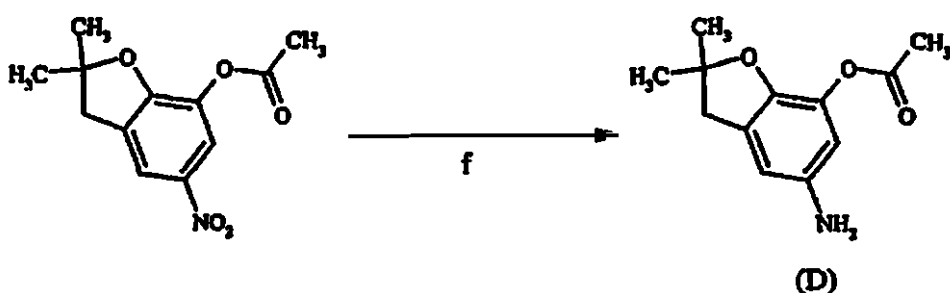
e) $K_2S_2O_8/CuSO_4/CH_3CN/H_2O$

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

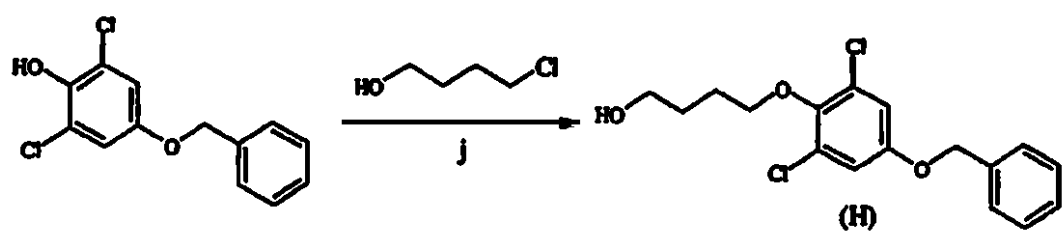
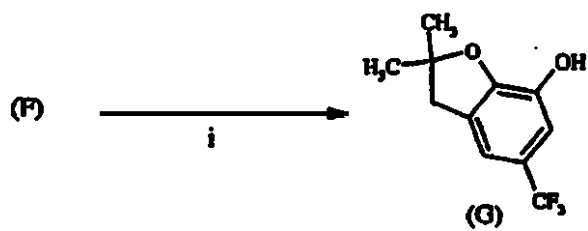
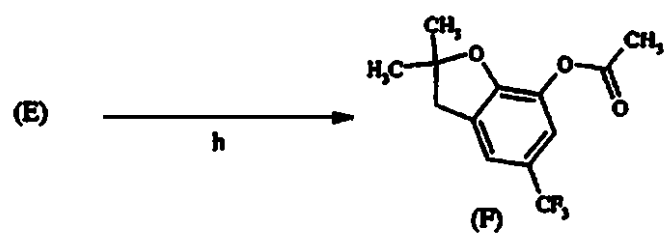
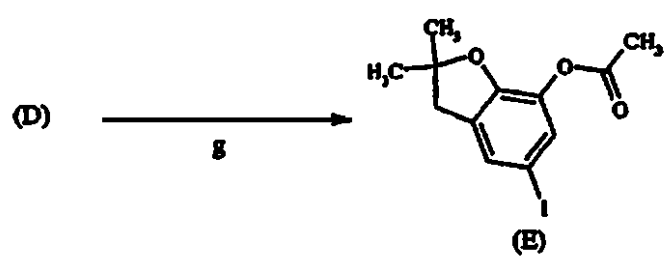
cobre, obteniendo el correspondiente derivado de cetona (Compuesto 36), en donde R^{10} y R^{11} se toman junto con O para formar un grupo carbonilo. El Ejemplo 2 representado más abajo proporciona un método detallado de cómo se preparó el Compuesto 36 indicado en el Esquema 2.

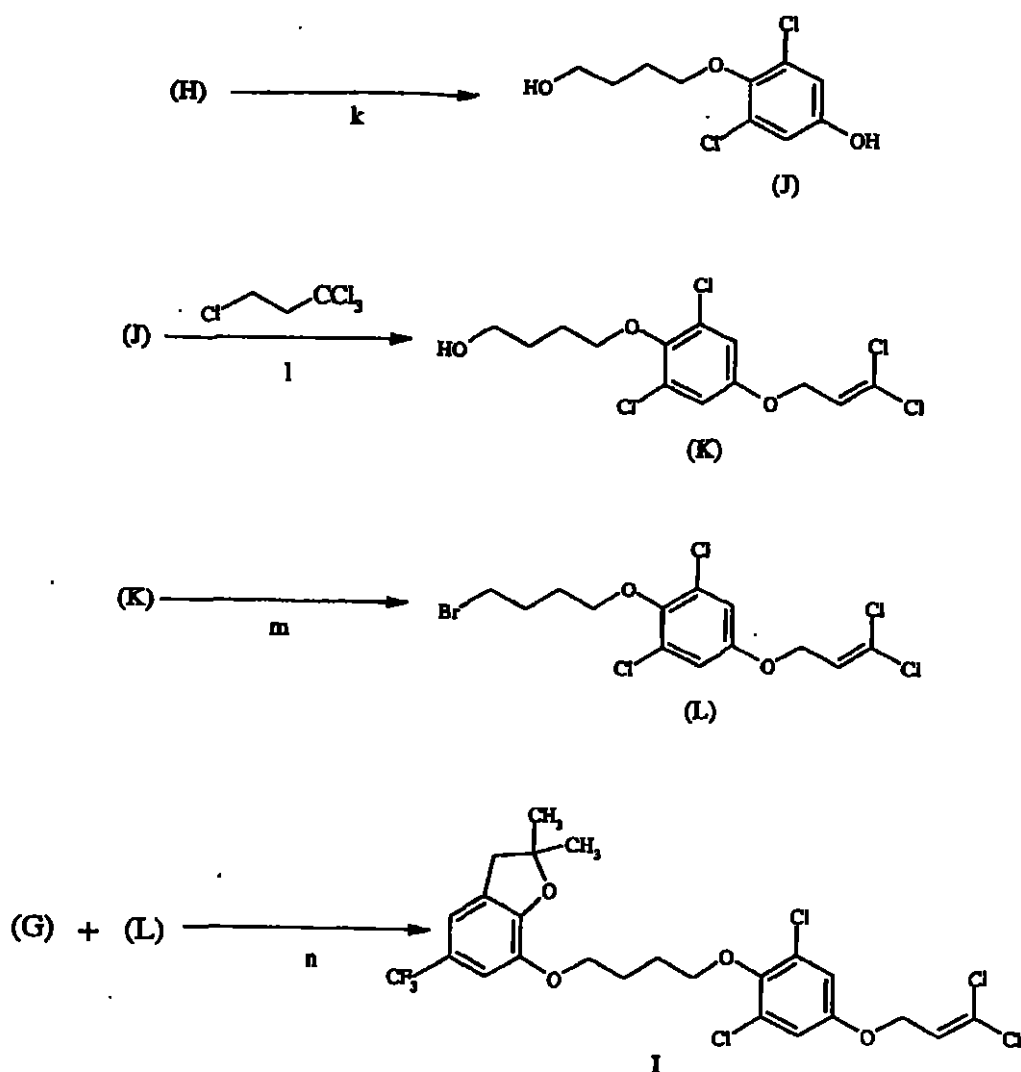
El Esquema 3 que figura a continuación ilustra un procedimiento general para sintetizar compuestos de arilalqueno sustituidos de la fórmula I, donde, por ejemplo, R^1 , R^2 , R^4 , R^{10} y R^{11} son hidrógeno; R^7 , R^8 o R^9 puede ser un sustituyente distinto de hidrógeno, por ejemplo R^8 es trifluorometilo; 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) $\text{H}_2/10\%$ de Pd sobre C/EtOH g) $\text{I}_2/\text{ter-BuONO}/\text{CH}_3\text{CN}/0^\circ\text{C}$ a TA 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) $\text{H}_2/10\%$ de Pd sobre 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) $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{DMF}/\text{TA}$

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

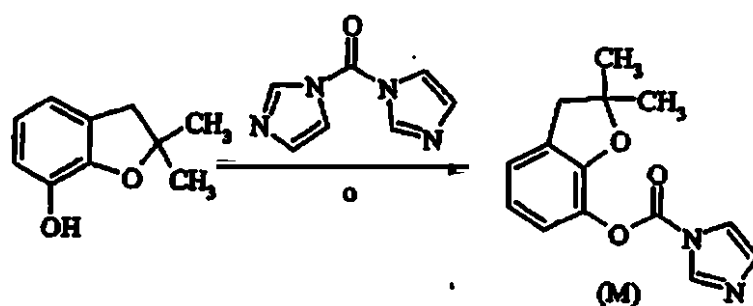
distinta de la ruta indicada en el Esquema 1. Esta ruta del Esquema 3 es especialmente útil para añadir un sustituyente a la benzo-porción del resto del anillo benzocondensado. De acuerdo con ello, en una primera serie de etapas, el compuesto conocido acetato de 2,2-dimetil-5-nitro-2,3-dihidrobenczo[2,3-b]furan-7-ilo 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)-2,3-dihidrobenczo[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

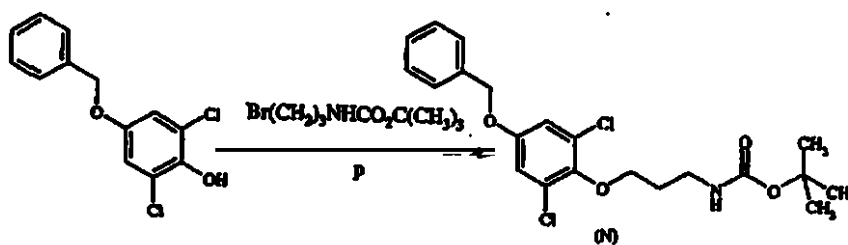
hidrogenación en condiciones catalíticas obteniendo el correspondiente intermediario de fenol (J) que, a su vez, se hizo reaccionar, por ejemplo, con 1,1,1,3-tetracloropropano en condiciones básicas, obteniendo el correspondiente intermediario butanol (K). El intermediario (K) se bromó luego, por ejemplo 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.

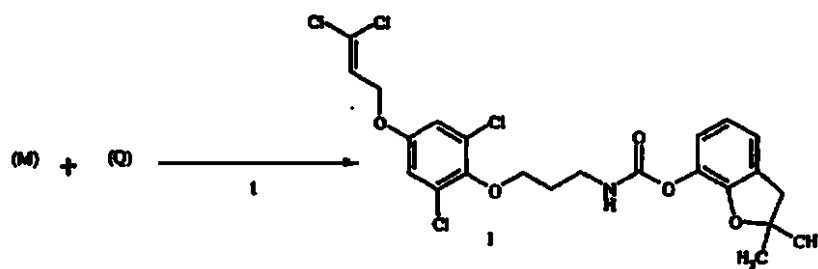
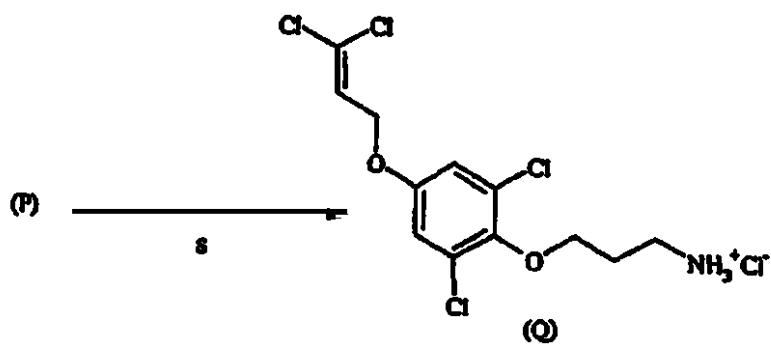
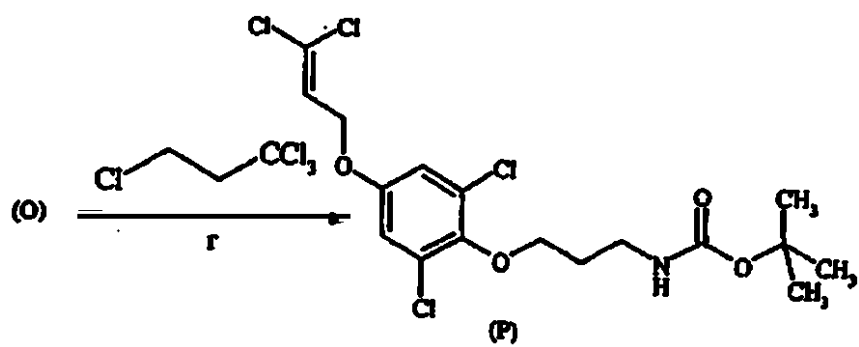
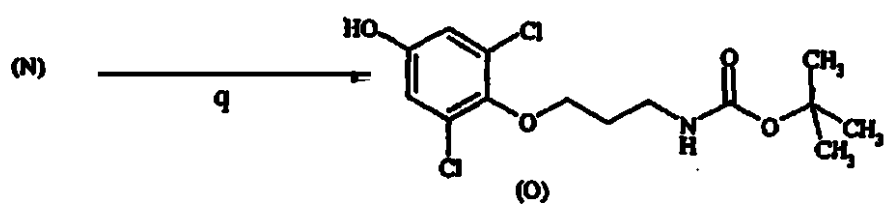
Esquema 4



Compuesto conocido



Compuesto conocido



Compuesto 53

o) $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TA}$ p) $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{DMF}$ q) $\text{H}_2/10\% \text{ Pd}$ sobre $\text{C}/1:1$ $\text{EtOAc}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{TA}$ 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-cloro-6-metoxi-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-[(2,4diclorofenoxi)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 nematocidas, los nematocidas incluyen, por ejemplo: carbofurano, carbosulfano, turbufos, aldicarb, etoprop, fenamfos, oxamilo, isazofos, cadusafos, y otros nematocidas.

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.

Etapas 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.

55
56

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

SK
57

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.

Etapas 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 periodo 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.

Etapas 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 periodo de un periodo de 18 horas. Después de este periodo, 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 periodo de 18 horas. Después de este periodo, 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

69
65

(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-enilo)-2,6-diclorofenoxi]propil}-(2,2-dimetil(2,3-dihidrobenzo[2,3-b]furan-7-ilo)-carboxamida (Compuesto 53 en la tabla que figura a continuación)

Etapa 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 El 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

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 periodo, 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

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-butoxi)carboxamida 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 0,83 gramos adicionales del compuesto objeto.

Etapas F

Síntesis de Compuesto 53

Se agitó una solución de 82 miligramos (0,318 mmoles) de imidazolcarboxilato de 2,2-dimetil-2,3-dihidrobenczo[2,3-b]benzofuran-7-ilo (preparado en la Etapa A de este ejemplo), 100 miligramos (0,262 mmoles) de clorhidrato de 3-[4-(3,3-dicloroprop-2-eniloxi)-2,6-diclorofenoxi]propilamina y 73 microlitros (0,524 mmoles) 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 hexanos 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,

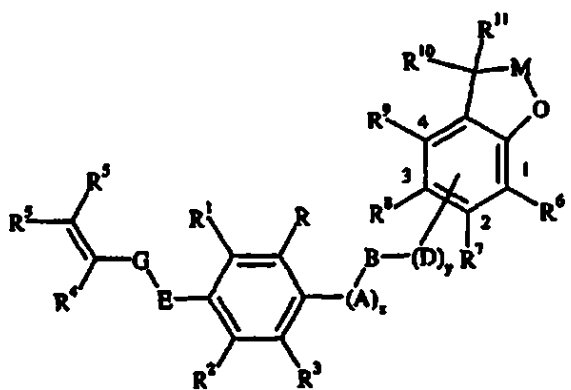
obteniendo 45 miligramos del compuesto 53. El espectro RMN fue consistente con la estructura propuesta.

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 polimorfismo. 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:

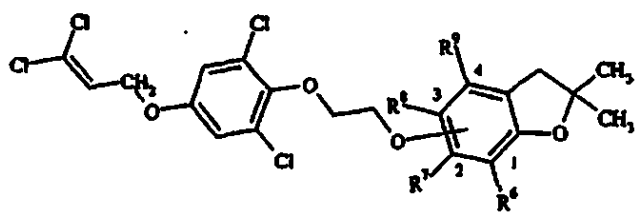
Tabla 1

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



I

en donde B es un grupo puente de la fórmula:
 $(CR^{16}R^{17})_q - (CR^{18}R^{19})_r - (CR^{20}R^{21})_s - L_t - (CR^{22}R^{23})_u - (CR^{24}R^{25})_v - (CR^{26}R^{27})_w -$
 en donde 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 a continuación:

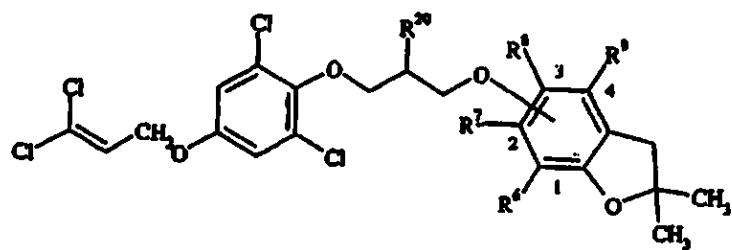


IA

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

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:



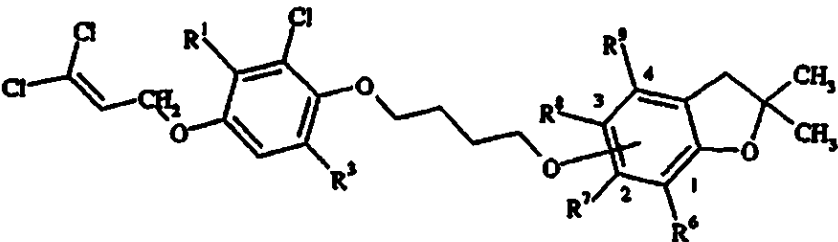
IB

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	H
---	---	---	---	---	---

*R²⁰ es metilo

en donde R², R⁴, R¹⁰ y R¹¹ son hidrógeno; R 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, 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 IC como se establece a continuación:



IC

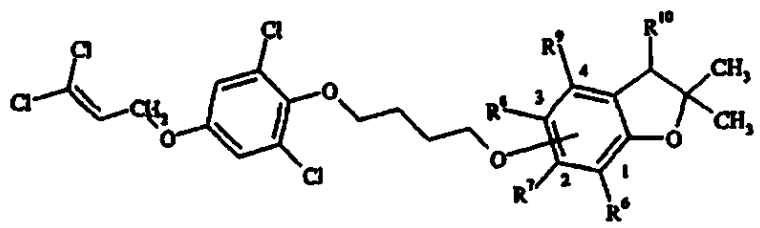
Comp. N.º	R ¹	R ²	Punto de unión de D con el anillo benzocondensado	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹
10	H	H	1	-	H	H	H
11	H	Cl	4	H	H	H	-
12	H	Cl	1	-	H	H	H
13	Cl	Cl	1	-	H	H	H

#3
74

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 R¹, R², R⁴ 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, 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 ID tal como se indica a continuación:

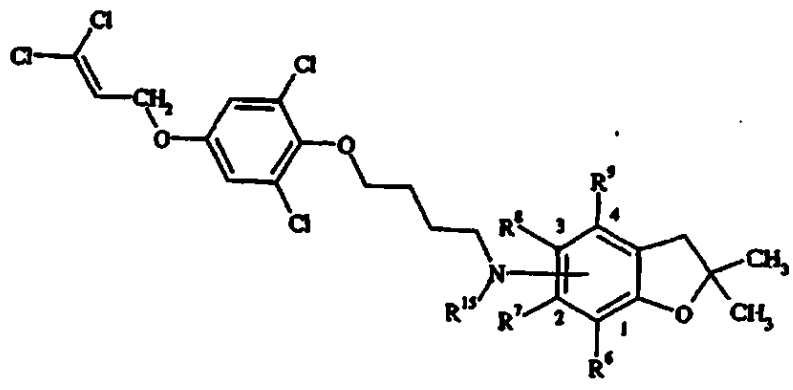
34
S



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

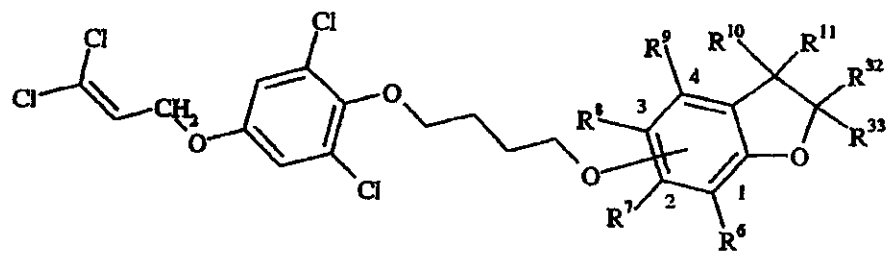
en donde R¹, R², R⁴, R¹⁰ y R¹¹ son hidrógeno; R, R³ y R⁵, s son cloro; M es C(R³²R³³)-, en donde R³² y R³³ son metilo; q, r, s y u son 1, en donde R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²² y R²³ son hidrógeno, t, v y w son 0; x e y son 1; A y E son O, D es NR¹⁵ y G es (CH₂)_n, en donde n es 1; proporcionando compuestos de la fórmula IE como se establece a continuación:



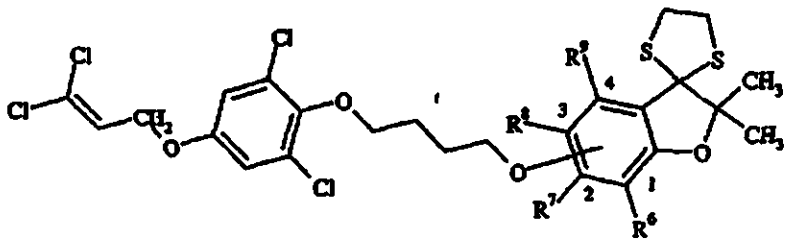
IE

Comp. N.º	Punto de unión de D con el anillo benzocondensado	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰
31	1	-	H	H	H	CH ₂ CH=C(Cl ₂) 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; M es -C(R³²R³³)-; 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 IF como se establece a continuación:



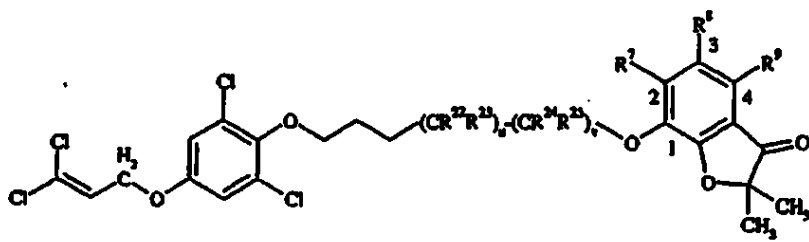
es $-C(R^{32}R^{33})-$, en donde R^{32} y R^{33} son metilo; q, r, s y u son 1, en donde R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} y R^{23} son hidrógeno, t, v y w son 0; x e y son 1; A, D y E son O, y G es $(CH_2)_n$, en donde n es 1; proporcionando compuestos de la fórmula IG como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

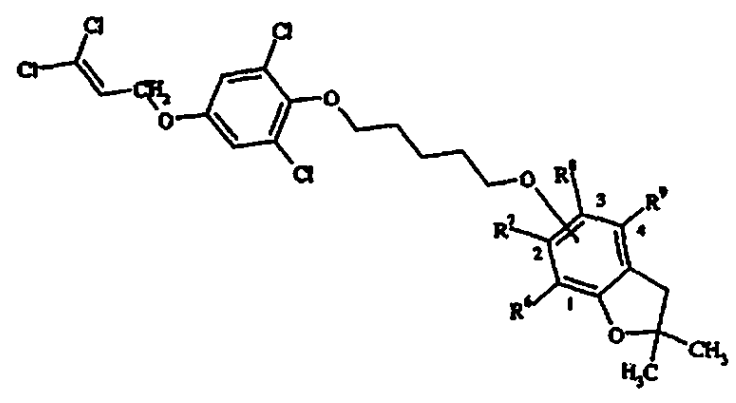
en donde R^1 , R^2 , y R^4 son hidrógeno; R , R^3 y R^5 , s son cloro; R^{10} y R^{11} se toman junto con O para formar un grupo carbonilo; M es $-C(R^{32}R^{33})-$, en donde R^{32} y R^{33} son metilo; q, r y s son 1, en donde R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} y R^{21} son hidrógeno; t y w son 0; x 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 IH como se establece a continuación:



IIH

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

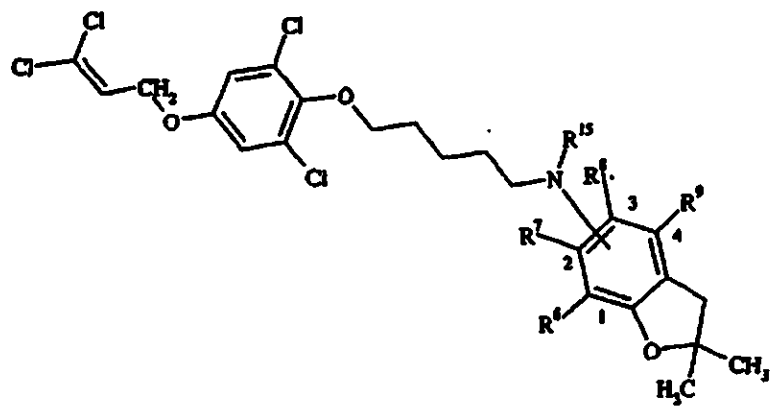
en donde R¹, R², R⁴, R¹⁰ y R¹¹ son hidrógeno; R, R³ y R⁵, s son cloro; M es C(R³²R³³)-, en donde R³² y R³³ son metilo; q, r, s, u y v son 1, en donde R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²², R²³, R²⁴ y R²⁵ son hidrógeno, t y w son 0; x e y son 1; A, D y E are O, y G es (CH₂)_n, en donde n es 1; proporcionando 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	Br	H
44	1	--	H	CF ₃	H

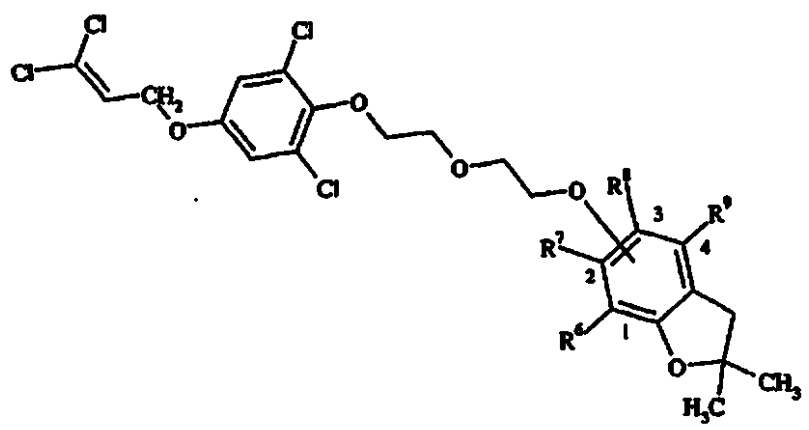
en donde R¹, R², R⁴, R¹⁰ y R¹¹ son hidrógeno; R, R³ y R⁵, s son cloro; M es C(R³²R³³)-, en donde R³² y R³³ son metilo; q, r, s, u y v son 1, en donde R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²², R²³, R²⁴ y R²⁵ son hidrógeno, t y w son 0, x e y son 1; A y E son O, y G es (CH₂)_n, en donde n es 1; y D es NR¹⁵, proporcionando compuestos de la fórmula IJ como se establece a continuación:



D

Comp.	Punto de unión de	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁸	R ¹⁵
N.º	D con el anillo					
	benzocondensado					
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

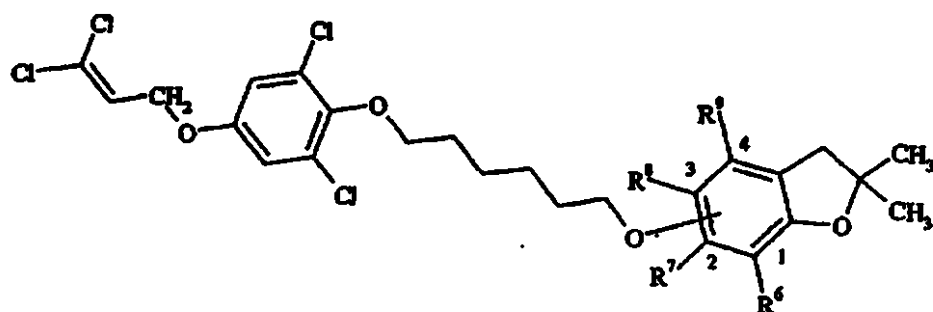
en donde R^1 , R^2 , R^4 , R^{10} y R^{11} son hidrógeno; R , R^3 y R^5 , s son cloro; M es $-C(R^{32}R^{33})-$, en donde R^{32} y R^{33} son metilo; q, r, u y v son 1, en donde R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{22} , R^{23} , R^{24} y R^{25} son hidrógeno, t es 1; s y w son 0; x e y son 1; A, D, E y L son 0, y G es $(CH_2)_n$, 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

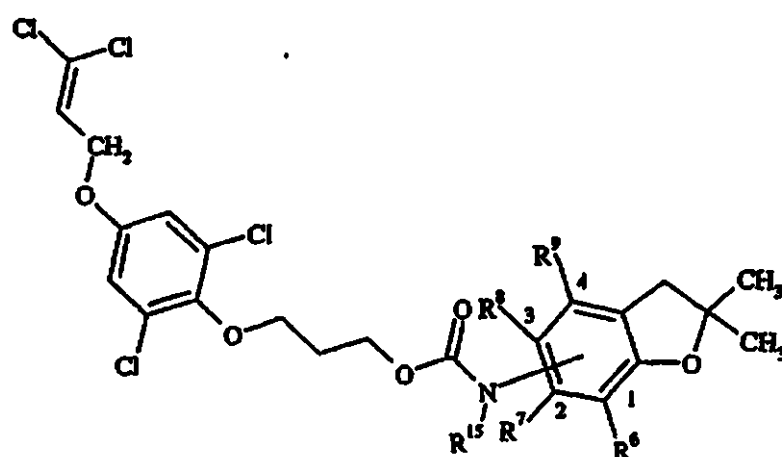
en donde R¹, R², R⁴, R¹⁰ y R¹¹ son hidrógeno; R, R³ y R⁵, s son cloro; M es C(R³²R³³)-, en donde R³² y R³³ son metilo; q, r, s, u, v y w son 1, en donde R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶ y R²⁷ son hidrógeno, t es 0; x e y son 1; A, D y E son O, y G es (CH₂)_n, en donde n es 1; proporcionando compuestos de la fórmula IL 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
51	1	--	H	H	H

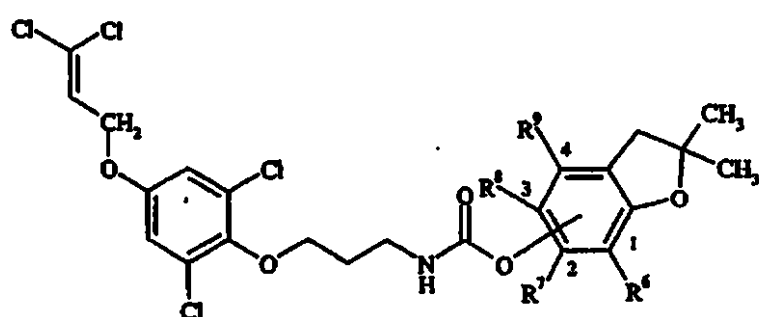
en donde R^1 , R^2 , R^4 , R^{10} y R^{11} son hidrógeno; R , R^3 y R^5 , s son cloro; M es $C(R^{32}R^{33})-$, en donde R^{32} y R^{33} son metilo; q , r , s y t son 1, en donde R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} y R^{21} son hidrógeno y L es $OC(=O)$, u , v y w son 0; x e y son 1; A y E son 0; D es NR^{15} , en donde R^{15} es hidrógeno; y G es $(CH_2)_n$, en donde n es 1; proporcionando compuestos de la fórmula IM como se establece a continuación:



IM

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

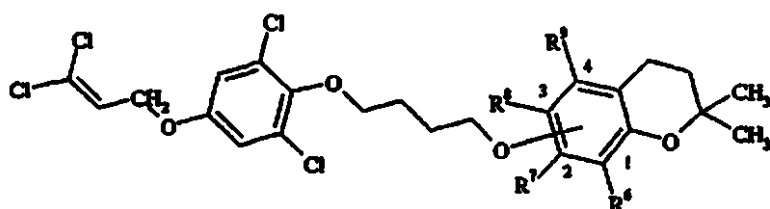
en donde R^1 , R^2 , R^4 , R^{10} y R^{11} son hidrógeno; R , R^3 y R^5 , s son cloro; M es $C(R^{32}R^{33})-$, en donde R^{32} y R^{33} son metilo; q, r, s y t son 1, en donde R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , y R^{21} son hidrógeno y L es $NHC(=O)$, u, v y w son 0; x e y son 1; A, D y E son 0, y G es $(CH_2)_n$, 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 R^1 , R^2 , R^4 , R^{10} , y R^{11} son hidrógeno; R , R^3 y R^5 , s son cloro; M es $-C(R^{32}R^{33})C(R^{34}R^{35})-$, en donde R^{32} y R^{33} son hidrógeno y R^{34} y R^{35} 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 IO como se establece a continuación:



10

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 (dihalopropenil) fenilalquilo

Comp. N.º	Fórmulas empíricas	Estado físico	Comp. N.º	Fórmulas empíricas	Estado físico
1	C ₂₁ H ₁₉ Cl ₅ O ₄	Sólido	2	C ₂₂ H ₂₂ Cl ₄ O ₄	Líquido
3	C ₂₁ H ₂₁ Cl ₅ O ₄	Líquido	4	C ₂₂ H ₂₁ Cl ₅ O ₄	Sólido, 86-90 °C
5	C ₂₃ H ₂₃ Cl ₅ O ₄	Aceite	6	C ₂₂ H ₂₁ BrCl ₄ O ₄	Sólido, 64-68 °C
7	C ₂₃ H ₂ IC ₁₄ NO ₄	Sólido, 88-93 °C	10	C ₂₃ H ₂₅ Cl ₃ O ₄	Sólido, 68-70 °C
9	C ₂₅ H ₂₇ Cl ₄ NO ₆	Sólido, 106-110 °C	12	C ₂₃ H ₂₄ Cl ₄ O ₄	Líquido
11	C ₂₃ H ₂₄ Cl ₄ O ₄	Aceite	14	C ₂₃ H ₂₃ Cl ₅ O ₄	Aceite
13	C ₂₃ H ₂₃ Cl ₅ O ₄	Líquido			

15	$C_{23}H_{23}Cl_5O_4$	Líquido	16	$C_{23}H_{23}Cl_5O_4$	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	$C_{24}H_23C_{14}NO_4$	Sólido, 89-95 °C	22	$C_{23}H_{23}Cl_4NO_6$	Sólido, 101-104 °C
23	$C_{24}H_{25}Cl_4NO_6$	Sólido, 72-75 °C	24	$C_{23}H_{25}Cl_4NO_4$	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	$C_{29}H_{25}Cl_4O_4$	Líquido
29	$C_{23}H_{23}Cl_4FO_4$	Líquido	30	$C_{23}H_{24}Cl_4O_5$	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	$C_{25}H_{26}Cl_4O_4S_2$	Líquido
35	$C_{22}H_{20}Cl_4O_5$	Líquido	36	$C_{23}H_{22}Cl_4O_5$	Líquido
37	$C_{23}H_{21}Cl_5O_5$	Líquido	38	$C_{23}H_{21}Cl_5O_5$	Líquido
39	$C_{23}H_{20}C_{16}O_5$	Aceite	40	$C_{24}H_{22}C_{16}O_5$	Aceite
41	$C_{24}H_{26}Cl_4O_4$	Líquido	42	$C_{24}H_{25}Cl_5O_4$	Líquido
43	$C_{24}H_{25}BrCl_4O_4$	Líquido	44	$C_{25}H_{25}Cl_4F_3O_4$	Líquido
45	$C_{24}H_{27}Cl_4NO_3$	Aceite	46	$C_{28}H_{29}Cl_4NO_3$	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	$C_{28}H_{27}Cl_5O_4$	Aceite	52	$C_{23}H_{23}Cl_4NO_5$	Aceite
53	$C_{23}H_{23}C_{14}NO_5$	Sólido	54	$C_{23}H_{25}Cl_5O_4$	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 milimoles 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 I 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	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
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

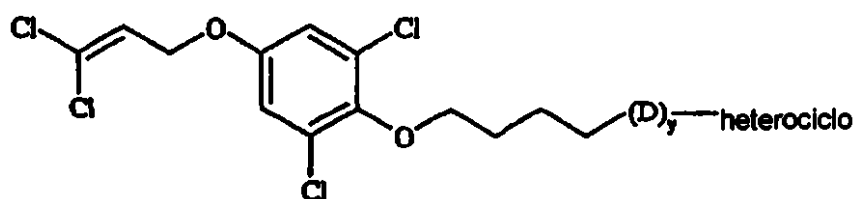
91

52	100	100	53	100	100
54	100	100			

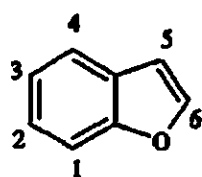
La concentración del insecticida candidato en la superficie de la dieta es de 0,25 milimolar.

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.

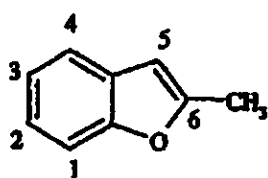
A los fines comparativos, el Compuesto 12 de la presente invención se ensayó en pruebas codo a codo con determinados compuestos derivados de benzofuranilo análogos, en donde se aplicaron los compuestos de ensayo al follaje de estas plantas. El Compuesto 12 y los compuestos análogos en estas pruebas tienen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



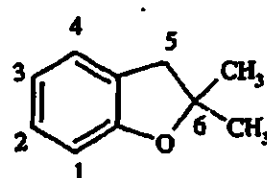
en donde heterociclo es:



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 período de exposición de 96 horas a 25°C, 50% de humedad relativa y un fotoperíodo de 12 horas de luz y 12 horas de oscuridad. Al final del período 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:

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

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		
Comp. 1	TBW ¹	DBM ²	CL ³
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

	Control porcentual a la tasa de aplicación indicada		
Comp. N°	100 g	50 g	25 g
Comp. 12	100	100	88
Comp. X	13	8	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.

102
101

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 Suntest CPS (Heraeus Instruments GmbH; Bereich Original Hanau, Hersaeusstrasse 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 Suntest 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%

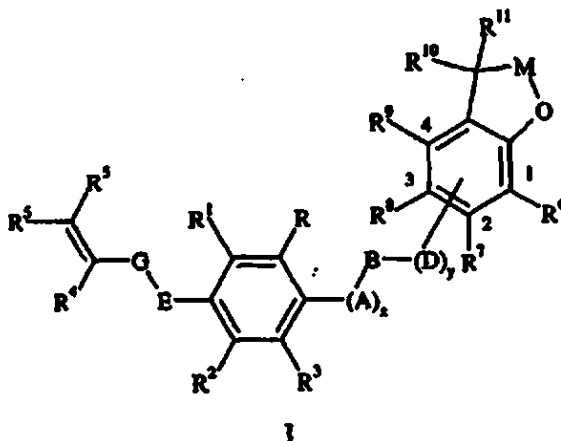
Los análisis de los resultados de los ensayos anteriores indican claramente que el compuesto 12 es más fotoestable que cualquiera de los derivados de benzofuranilo. El compuesto W, el derivado de benzofuranilo más estable ensayado, tiene sólo un poco más de la mitad (58%) de la fotoestabilidad del compuesto 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, hidroxilo, 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 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, 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), alcoxí (C_1-C_4)alquilo (C_1-C_4), cicloalquilo (C_3-C_6), alqueno (C_2-C_5), alquino (C_2-C_5), 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), alcoxí (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), alcoxí (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, R^{16} a R^{27} , inclusive, están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, alquilo (C_1-C_3), haloalquilo (C_1-C_3), alcoxi (C_1-C_3)-alquilo (C_1-C_3) y cicloalquilo (C_3-C_6);

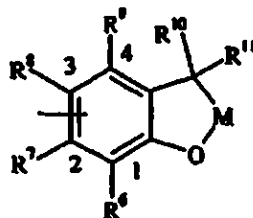
t es un número entero seleccionado de 0 ó 1; y cuando t es 1,

L está seleccionado de $CH=CH$; O, $S(O)_p$; $OS(O)_2$, $S(O)_2O$, NR^{28} ; $N(\text{óxido})R^{28}$; $NR^{28}SO_2$; $NR^{28}C(=O)NR^{29}$; $Si(CH_3)_2$; $C(=O)$, $OC(=O)$, $NHC(=O)$; $ON=CH$; $HC=NO$; $C(=O)O$; $C(=O)NH$; $C(=NOR^{14})$ 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

-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, 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.

2. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en donde 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, R¹⁶ a R²⁷, 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 NR¹⁵, en donde p es 0, y R¹⁵ está seleccionado de hidrógeno, alquilo (C₁-C₃), arilalquilo (C₁-C₃), alquenil (C₂-C₄)-alquilo (C₁-C₃), y haloalquenil (C₂-C₄)-alquilo (C₁-C₃), en donde D está unido al resto

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

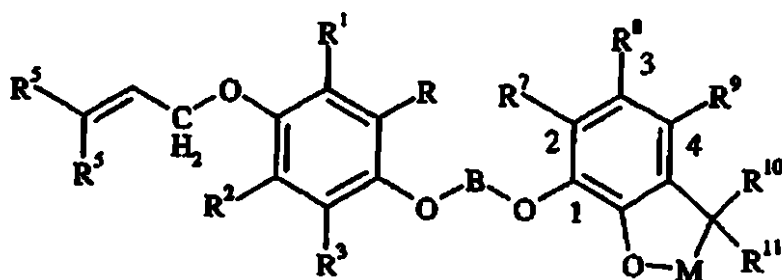
R^6 , R^7 , R^8 y R^9 están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, halógeno, haloalquilo (C_1-C_4) y nitro;

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_3);
- R^5 es halógeno;
- R^7 , R^8 y R^9 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

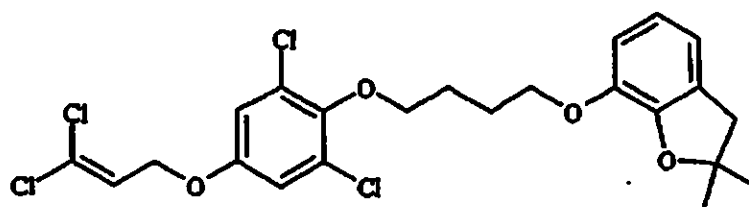
- M es $C(R^{32}R^{33})$, en donde R^{32} y R^{33} son halógeno o alquilo (C_1 - C_4).

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-eniloxy)-2-[4-(2,2-dimetil(2,3-dihidrobenczo[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.

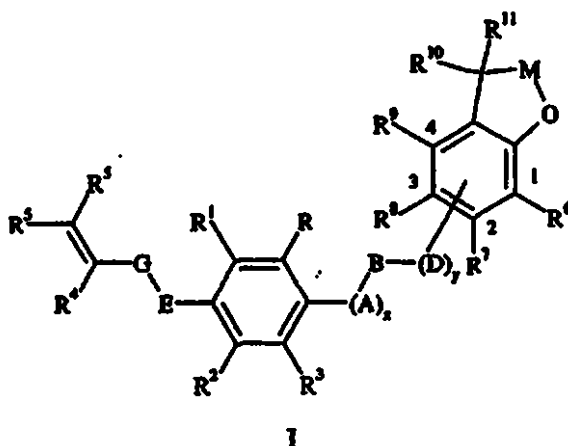
8. La composición insecticida de acuerdo con la reivindicación 7 que, además, comprende uno o más segundos compuestos seleccionados del grupo que consiste en pesticidas, reguladores del crecimiento de las plantas, fertilizantes y acondicionadores del suelo.

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.

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

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.

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau

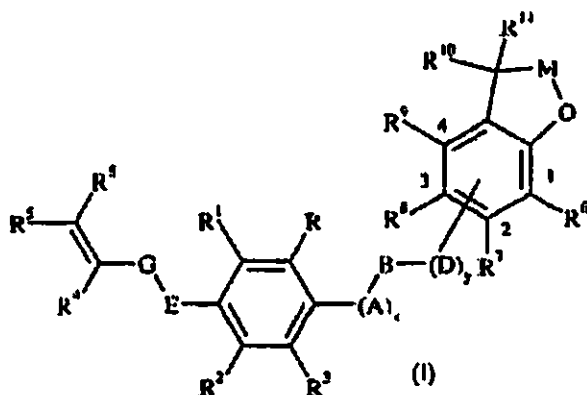
(43) International Publication Date
18 November 2004 (18.11.2004)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2004/098283 A2

- (51) International Patent Classification: 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: 09466,674 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) Inventor/Applicants (for US only): THEODORIDIS, George (US/US); 45 Monroe Lane, Princeton, NJ 08540 (US); BARRON, Edward, L. (US/US); 3202 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); DENG, Ping (CN/US); 110 Kuntz Lane, Lawrenceville, NJ 08648 (US); ROUSH, David, M. (US/US); 14 Hamilton Avenue, Princeton, NJ 08542 (US); DONOVAN, Stephen, E. (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 Vandewater 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, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GR, 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, SI, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, 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, SI, 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, FR, GR, HR, 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 (DIHALO)PROPENYL, PHENYLALKYL, SUBSTITUTED DIHYDROBENZOPYRAN 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 $-(CR^{16}R^{17})_x-(CR^{18}R^{19})_y$, $-(CR^{20}R^{21})_x-L-(CR^{22}R^{23})_y$, $-(CR^{24}R^{25})_x$, $-(CR^{26}R^{27})_x$, 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 R¹⁴, 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

WO 2004/098283 A2

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

Extracto de P. folio 117, 118, 119

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DEL TRAMITE

	USUARIO	RADICADOR
PATENTE DE INVENCION <i>PCT</i> MODELO DE UTILIDAD	()	()
- Indicación de que se solicita la concesión de una patente.	()	(X)
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.	()	(X)
- Descripción de la invención.	()	(X)
- Dibujos de ser estos pertinentes.	()	(X)
- Comprobante de Pago de las tasas establecidas.		
COMPLETA <i>(X)</i> INCOMPLETA	()	()
DISEÑO INDUSTRIAL ()		
- Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud.	()	()
- Representación gráfica o fotográfica del Diseño Industrial o muestra del Material que incorpora el diseño.	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas	()	()
COMPLETA () INCOMPLETA	()	()
ESQUEMA DE TRAZADO ()		
- Indicación de que solicita el registro de un Esquema de trazado.	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta La solicitud.	()	()
- Representación gráfica del esquema de trazado	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas.	()	()
COMPLETA () INCOMPLETA	()	()

Firma Responsable:

Fecha:

781
117

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
MAYA RODRIGUEZ CARLOS ORLANDO
Apoderado(a) y/o Representante de
FMC CORPORATION.
ZAWACKI FRANK

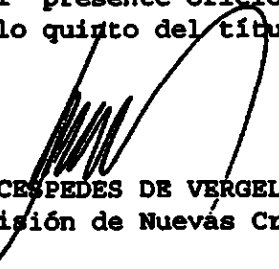
REFERENCIA	Radicación No.	5 108140
	Solicitud internacional	US2004/012886
	Fecha inicio fase nacional	30/11/2005
	Trámite	11
	Evento	379
	Actuación	430
	Oficio No.	310704

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. Si fuere el caso, el solicitante debe adjuntar la traducción de los anexos del reporte de examen preliminar internacional (Art. 36.2.b) del tratado PCT.
2. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante. (Art. 26-k) Decisión 486.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Unica No.10 de 2001.


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de
fecha 17 NOV 2005
adpall