

ORIGINAL

Folios = 123

88



TM TAMAYO & ASOCIADOS
INTERNATIONAL PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Trademark

Patent

Health Permit

Software

Commercial Name

Design

Marcas

Patentes

Registros Sanitarios

Soporte Lógico

Nombres Comerciales

Diseños

Señores

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

E.

S.

D.

Radicación : 05108141 00000002

Folios: 133

Fecha (MM): 2005-12-06 13:41:31

Trámite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 444 REPUESTA

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

REF: EXPEDIENTE: 05-108141

PATENTE DE INVENCION PCT: "DERIVADOS DE BENZOXAZOL Y
BENZOTIAZOL PESTICIDAS..."

Estimados señores:

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

1. Copia del formulario de notificación sobre la presentación o transmisión del documento de prioridad, con su traducción al español, Formulario PCT/IB/304.
2. Copia del Formulario de transmisión de informe de búsqueda internacional o declaración y de la opinión escrita de la autoridad de búsqueda internacional, con su traducción al español, formulario PCT/ISA/220, 210 y 237.
3. Copia de la publicación internacional No. WO 2004/099105 A2 de la patente PCT/US2004/013014, con su respectiva traducción al español.

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

Del señor Jefe

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

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

PATENT COOPERATION TREATY

PCT/US2004/013014
FILE

89

PCT

NOTIFICATION CONCERNING SUBMISSION OR TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

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

FMC LAW DEPT.
Philadelphia
AUG 18 2004
RECEIVED

Date of mailing (day/month/year) 04 August 2004 (04.08.2004)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 60313-PCT3	
International application No. PCT/US2004/013014	
International publication date (day/month/year) Not yet published	
Applicant FMC CORPORATION et al	International filing date (day/month/year) 28 April 2004 (28.04.2004) Priority date (day/month/year) 30 April 2003 (30.04.2003)

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

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
30 April 2003 (30.04.2003)	60/486,674	US	09 July 2004 (09.07.2004)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 338.89.95	Authorized officer Marie-José DEVILLARD (Fax 338-8995) Telephone No. (41-22) 338 9438
--	---

PCT/US2004/013014

TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES

PCT. NOTIFICACIÓN SOBRE PRESENTACIÓN O REMISIÓN DE DOCUMENTOS
DE PRIORIDAD

(Instrucciones Administrativas del PCT, Artículo 411)

De la OFICINA INTERNACIONAL

Para: SHEEHAM, John M.

FMC Corporation

1735 Market Street

Philadelphia, PA 19103

Estados Unidos

NOTIFICACIÓN IMPORTANTE

Fecha de envío (día/mes/año): 4 de agosto de 2004 (4-08-2004)

Referencia de archivo del Solicitante o Agente: 60313-PCT3

Solicitud Internacional No.: PCT/US2004/013014

Fecha de Presentación Internacional: 28 de abril de 2004 (28-04-2004)

Fecha de Publicación Internacional: Aún no publicada

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

Solicitante: FMC Corporation et al

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

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

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

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

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

Solicitud de Prioridad N°: 60/466.674

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

Fecha de recepción del documento de prioridad: 9 de julio de
2004 (9-07-2004)

La Oficina Internacional de la WIPO, 34, chemin des
Colombettes, 1211 Ginebra 20, Suiza. Fax: (41-22) 338.89.95

Funcionario autorizado: Marie-José DEVILLARD (Fax 338-8995)

Teléfono N° (41-22) 338-9439

Formulario PCT/IB/304 (enero de 2004)

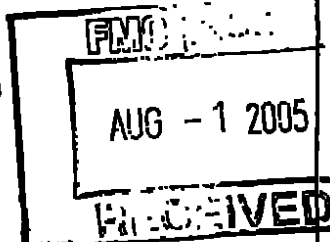
PATENT COOPERATION TREATY

DOCKETED

94

From the INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

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



PCT

NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF
THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT AND
THE WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL
SEARCHING AUTHORITY, OR THE DECLARATION

(PCT Rule 44.1)

Applicant's or agent's file reference 60313-PCT3	DATE of mailing (day/month/year) 29 JUL 2004
FOR FURTHER ACTION See paragraphs 1 and 4 below	
International application No. PCT/US04/13014	International filing date (day/month/year) 28 April 2004 (28.04.2004)
Applicant FMC CORPORATION	

1. ☒ The applicant is hereby notified that the international search report and the written opinion of the International Searching Authority have been established and are transmitted herewith.
- Filing of amendments and statement under Article 19:**
The applicant is entitled, if he so wishes, to amend the claims of the international application (see Rule 46):
- When?** The time limit for filing such amendments is normally two months from the date of transmittal of the international search report.
- Where?** Directly to the International Bureau of WIPO, 34 chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland, Facsimile No.: +41 22 740 14 35
- For more detailed instructions, see the notes on the accompanying sheet.
2. ☐ The applicant is hereby notified that no international search report will be established and that the declaration under Article 17(2)(a) to that effect and the written opinion of the International Searching Authority are transmitted herewith.
3. ☐ With regard to the protest against payment of (an) additional fee(s) under Rule 40.2, the applicant is notified that:
- ☐ the protest together with the decision thereon has been transmitted to the International Bureau together with the applicant's request to forward the texts of both the protest and the decision thereon to the designated Offices.
- ☐ no decision has been made yet on the protest; the applicant will be notified as soon as a decision is made.
4. **Reminders**
- Shortly after the expiration of 18 months from the priority date, the international application will be published by the International Bureau. If the applicant wishes to avoid or postpone publication, a notice of withdrawal of the international application, or of the priority claim, must reach the International Bureau as provided in Rules 90bis.1 and 90bis.3, respectively, before the completion of the technical preparations for international publication.
- The applicant may submit comments on an informal basis on the written opinion of the International Searching Authority to the International Bureau. The International Bureau will send a copy of such comments to all designated Offices unless an international preliminary examination report has been or is to be established. These comments would also be made available to the public but not before the expiration of 30 months from the priority date.
- Within 19 months from the priority date, but only in respect of some designated Offices, a demand for international preliminary examination must be filed if the applicant wishes to postpone the entry into the national phase until 30 months from the priority date (in some Offices even later); otherwise, the applicant must, within 20 months from the priority date, perform the prescribed acts for entry into the national phase before those designated Offices.
- In respect of other designated Offices, the time limit of 30 months (or later) will apply even if no demand is filed within 19 months.
- See the Annex to Form PCT/IB/301 and, for details about the applicable time limits, Office by Office, see the *PCT Applicant's Guide, Volume II, National Chapters* and the WIPO Internet site.

Name and mailing address of the ISA/ US

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

Facsimile No. (703) 305-3230

Authorized officer

Kamal Saeed, Ph.D.

Telephones No. (571) 272-1600

J. Roberts for

Form PCT/ISA/220 (January 2004)

(See notes on accompanying sheet)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference 60913-PCT3	FOR FURTHER ACTION see Form PCT/ISA/220 as well as, where applicable, item 5 below.	
International application No. PCT/US04/13014	International filing date (day/month/year) 28 April 2004 (28.04.2004)	(Earliest) Priority Date (day/month/year) 30 April 2003 (30.04.2003)
Applicant FMC CORPORATION		

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

This international search report consists of a total of 9 sheets.



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

1. Basis of the Report

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



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



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

2. ☐ Certain claims were found unsearchable (See Box No. II)

3. ☐ Unity of invention is lacking (See Box No. III)

4. With regard to the title,



the text is approved as submitted by the applicant.



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

5. With regard to the abstract,



the text is approved as submitted by the applicant.



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

6. With regard to the drawings,

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



as suggested by the applicant.



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



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



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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US04/13014

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(7) : A61K 31/425; C07D 277/82, 521/00

US CL : 514/365; 548/161

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

U.S. : 514/365; 548/161

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EAST; CAS ON LINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6,407,243 B1 (BRYANT et al) 18 June 2002 (18.06.2005), entire document.	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

Special categories of cited documents:	
* "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"A" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search

11 July 2005 (11.07.2005)

Date of mailing of the international search report

29 JUL 2005

Name and mailing address of the ISA/US

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

Facsimile No. (703) 305-3230

Authorized officer

Kamal Saeed, Ph.D. *J. Roberts for*
Telephone No. (571) 272-1600

PATENT COOPERATION TREATY

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

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

PCT

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

(PCT Rule 43bis.1)

Date of mailing
(day/month/year) **29 JUL 2004**

Applicant's or agent's file reference

60313-PCT3

FOR FURTHER ACTION

See paragraph 2 below

International application No.

PCT/US04/13014

International filing date (day/month/year)

28 April 2004 (28.04.2004)

Priority date (day/month/year)

30 April 2003 (30.04.2003)

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

IPC(7): A61K 31/425; C07D 271/82, 521/00 and US Cl.: 514/365; 548/161

Applicant

FMC CORPORATION

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

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

2. FURTHER ACTION

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

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

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

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

Name and mailing address of the ISA/ US

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

Facsimile No. (703) 305-3230

Authorized officer

Kamal Saeed, Ph.D.

Telephone No. (571) 272-1600

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

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.

PCT/US04/13014

4
98

Box No. I Basis of this opinion

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

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

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

a. type of material

☐ a sequence listing

☐ table(s) related to the sequence listing

b. format of material

☐ in written format

☐ in computer readable form

c. time of filing/furnishing

☐ contained in international application as filed.

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

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

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

4. Additional comments:

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.
PCT/US04/13014

+2
99

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

1. Statement

Novelty (N)

Claims 1-13 YES
Claims NONE NO

Inventive step (IS)

Claims 1-13 YES
Claims NONE NO

Industrial applicability (IA)

Claims 1-13 YES
Claims NONE NO

2. Citations and explanations:

Claims 1-13 meet the criteria set out in PCT Article 33(4), and thus claims 1-13 have industrial applicability because the subject matter claimed can be made or used in industry.

The invention relates to spiroimidaxolidine compounds and their methods of use. The closest prior art of record, is US Patent No. 6,407,243 B1. Claims 1-13 meet the criteria set out in PCT Article 33(2)-(3), because the prior art does not teach or fairly suggest the compounds as claimed in this application.

TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIAL DE PATENTES

PCT

**NOTIFICACIÓN DE TRANSMISIÓN DEL INFORME BÚSQUEDA INTERNACIONAL
Y DE LA OPINIÓN ESCRITA DE LA AUTORIDAD DE BÚSQUEDA
INTERNACIONAL, O DE LA DECLARACIÓN
(PCT, Norma 44.1)**

De la: AUTORIDAD DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Para: JOHN M. SHEEHAN

FMC CORPORATION

1735 MARKET STREET

PHILADELPHIA, PA 19103

Fecha de envío (día/mes/año): 29 de julio de e2005

Referencia de archivo del Solicitante o Agente: 60313-PCT3

PARA OTROS TRAMITES: ver párrafos 1 y 4, más abajo

Solicitud Internacional No. PCT/US04/13014

**Fecha de Presentación internacional (día, mes, año): 28 de abril
de 2004 (28-04-2004)**

Solicitante: FMC CORPORATION

**1. [x] Por la presente se notifica al solicitante que el
informe de búsqueda internacional y la opinión escrita de la
Autoridad de Búsqueda Internacional se han establecido y se
transmiten con la presente:**

Presentación de modificaciones y testimonio conforme a la Cláusula 19.

El solicitante tiene derecho, si lo desea, de modificar las reivindicaciones de la solicitud internacional (véase la Norma 46):

¿Cuándo? El plazo para presentar dichas modificaciones es normalmente de 2 meses desde la fecha de transmisión del Informe de Búsqueda Internacional.

¿Dónde? Directamente a la Oficina Internacional de la WIPO, 34, chemin de Colombettes, 1211 Ginebra 20, Suiza, Fax: (41-22)740.14.35

Para obtener instrucciones más detalladas, véanse las notas en la página adjunta.

2. [] Por la presente se notifica al solicitante que no se establecerá informe de búsqueda internacional y que la declaración conforme al Artículo 17(2)(a) a tal efecto y la opinión escrita de la Autoridad de Búsqueda Internacional se transmiten con la presente.

3. [] Con respecto la protesta contra el pago de (un) arancel(es) adicionales conforme a la Norma 40.2, se notifica al solicitante que:

[] la protesta así como la resolución sobre ella ha sido transmitida a la Oficina Internacional junto con el pedido del solicitante de remitir los textos de la protesta y de la resolución sobre ella a las Oficinas designadas.

[] aún no ha habido resolución sobre la protesta; el solicitante será notificado en cuanto haya una resolución.

4. Recordatorios:

Poco después de los 18 meses desde la fecha de prioridad, la Oficina Internacional publicará la solicitud internacional. Si el solicitante desea impedir o postergar la publicación, un escrito de retiro de la solicitud internacional, o de la reivindicación de prioridad, deberán ser presentados ante la Oficina Internacional según lo previsto en las Normas 90bis.1 y 90bis.3, respectivamente, antes de la finalización de los preparativos técnicos para la publicación internacional.

El solicitante podrá presentar ante la Oficina Internacional observaciones en forma informal acerca de la opinión escrita de la Autoridad de Búsqueda Internacional. La Oficina Internacional remitirá una copia de esas observaciones a todas las oficinas designadas a menos que se haya establecido o se deba establecer un informe del examen preliminar internacional. Estas observaciones también estarían disponibles para el público pero no con anterioridad al

vencimiento del plazo de 30 meses des de la fecha de prioridad.

Dentro de los 19 meses desde la fecha de prioridad, deberá presentarse un pedido de examen preliminar internacional si el solicitante desea postergar el ingreso en la fase nacional hasta los 30 meses desde la fecha de prioridad (en algunas Oficinas más); de lo contrario el solicitante deberá, dentro de los 20 meses, realizar los trámites previstos para el ingreso en la fase nacional ante aquellas Oficinas designadas. Con respecto a las demás Oficinas designadas, el plazo de 30 meses (o con posterioridad) será aplicable aún cuando no se presente ningún pedido dentro de los 19 meses.

Véase el Anexo al Formulario PCT/IB/301 y, para detalles acerca de los plazos aplicables, Oficina por Oficina, véase la Guía del Solicitante de PCT, Volumen II, Sedes Nacionales y el sitio de Internet de la WIPO.

Nombre y domicilio para correspondencia de la Autoridad de Búsqueda Internacional

Casillero de PCT, Atención: ISA/US, Comisario de Patentes,
Casilla de Correo 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450

Fax: (703) 305-3230

Funcionario Autorizado: [firma] Kamal Saeed, Doctor en
Filosofía

Teléfono N° (571) 272-1600

TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES

PCT

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

(Cláusula 18 y Normas 43 y 44 del PCT)

Referencia de Archivo del Solicitante o agente: 60313-PCT3

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

Solicitud Internacional No: PCT/US04/13014

Fecha de Presentación Internacional (día/mes/año): 28 de abril de 2004 (28-04-2004)

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

Solicitante: FMC CORPORATION

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

Este informe de búsqueda internacional consta de 2 páginas.

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

1. Fundamento de Informe

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

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

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

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

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

4. Con respecto al título:

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

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

5. Con respecto al resumen:

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

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

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

6. Con respecto a los dibujos,

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

Figura No. ____.

☐ tal como lo sugirió el Solicitante

☐ debido a que el Solicitante no sugirió una Figura.

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

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

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

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud Internacional No. PCT/US 04/13014

A. Clasificación de la Materia:

IPC 7: A61K 31/425; C07D 277/82, 521/00

US CL: 514/365; 548/161

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

B. Campos de Búsqueda:

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

U.S: 514/365; 548/161

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

--

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

Véase la Página Continuación

C. Documentos Considerados Relevantes

Categoría*	Cita de documento, indicando, si corresponde, los pasajes relevantes	Relevante para la reivindicación N°
A	US 6.407.243 B1 (BRYANT et al) 18 de junio de 2005), documento completo	1-13

[] Se mencionan otros documentos en la continuación del Casillero C.

[] Véase al anexo de familia de patentes.

* Categorías especiales de documentos citados:

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

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

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

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

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

"T": documento posterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o a la fecha de prioridad y que no está en conflicto con la solicitud pero citado para comprender un principio o teoría que sustenta la invención.

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

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

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

Fecha de la finalización efectiva de la búsqueda internacional: 11 de julio de 2005 (11-07-2005)

Fecha de envío del informe de búsqueda internacional: 29 de julio de 2005

Nombre y domicilio para correspondencia de la ISA/US

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

Casilla de Correo 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450

Fax: (703)305-3230

Funcionario autorizado: Kamal Saeed, Doctor en Filosofía

Teléfono (571) 271-1600

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

TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES**PCT****OPINIÓN ESCRITA DE LA AUTORIDAD DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL****(Norma 43bis.1 del PCT)****De la Autoridad de Búsqueda Internacional****Para: JOHN M. SHEEHAN. FMC CORPORATION. 1735 MARKET STREET,
PHILADELPHIA, PA 19103. ESTADOS UNIDOS****Fecha de remisión (día/mes/año): 29 de julio de 2005****Referencia de archivo del Solicitante o del agente: 60313-PCT3****PARA OTRAS MEDIDAS. Véase el punto 2 a continuación****Solicitud Internacional N° PCT/US2004/13014****Fecha de presentación internacional (día/mes/año): 28 de abril
de 2004 (28-04-2004)****Fecha de la prioridad (día/mes/año): 30 de abril de 2003 (30-
04-2003)****Clasificación Internacional de Patente (IPC) o tanto
clasificación nacional como IPC: A61K 31/425; C07D 277/82,
521/00 y US Cl: 514/365; 548/161****Solicitante: FMC CORPORATION****1. Esta opinión escrita contiene indicaciones relacionadas con
los siguientes puntos:****[x] Casillero N° I. Fundamento del informe****[] Casillero N° II. Prioridad**

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

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

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

[] Casillero N° VI. Ciertos documentos citados

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

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

2. OTRAS MEDIDAS

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

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

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

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

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

Nombre y domicilio de la ISA/US

Casillero de PCT, Atención: ISA/US

Comisario de Patentes

Casilla de Correo 1450

Alexandria, Virginia 22313-1450

Fax: (703) 305-3230

Funcionario autorizado: Kamal Saeed, Doctor en Filosofía

Teléfono: 571-272-1600

OPINIÓN ESCRITA DE LA AUTORIDAD DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL
Solicitud Internacional N° PCT/US2004/13014

Casillero N° I. Fundamento de esta opinión.

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

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

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

a. tipo de material:

[] un listado de secuencias

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

b. formato del material

- ☐ en formato escrito
- ☐ en forma legible por computadora

c. fecha de presentación/provisión

- ☐ contenida en la solicitud internacional presentada
- ☐ presentada junto con la solicitud internacional en forma legible por computadora
- ☐ presentada con posterioridad ante esta Autoridad con propósitos de búsqueda.

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

4. Declaraciones adicionales

OPINIÓN ESCRITA DE LA AUTORIDAD DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud Internacional N° PCT/US2004/13014

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

1. Declaración

Novedad (N)	Reivindicaciones 1-13	Sí
	Reivindicaciones NINGUNA	NO
Paso Inventivo (IS)	Reivindicaciones 1-13	Sí
	Reivindicaciones NINGUNA	NO
Aplicabilidad industrial (IA)	Reivindicaciones 1-13	Sí
	Reivindicaciones NINGUNA	NO

2. Citas y Explicaciones:

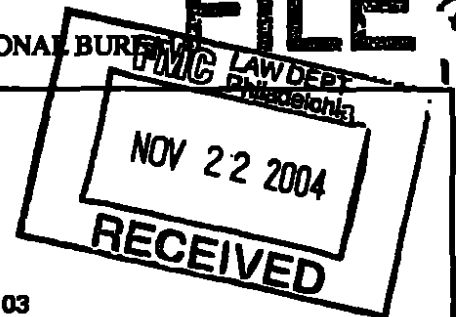
Las reivindicaciones 1-34 cumplen con los criterios de la Cláusula 33(4) del PCT y por lo tanto las reivindicaciones 1-13 tienen aplicabilidad industrial porque el objeto reivindicado puede fabricarse o usarse en la industria.

La invención se relaciona con compuestos espiromidaxolidina y sus métodos de uso. El arte previo más cercano es la Patente N° 6.407.243 B1. Las reivindicaciones 1-13 cumplen con los criterios de la Cláusula 33(2)-(3) del PCT, ya que el arte previo no enseña o sugiere suficientemente los compuestos reivindicados en esta solicitud.

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

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

SHEEHAN, John, M.
FMC Corporation
1735 Market Street
Philadelphia, PA 19103
ETATS-UNIS D'AMERIQUEDate of mailing (day/month/year)
18 November 2004 (18.11.2004)Applicant's or agent's file reference
60313-PCT3**IMPORTANT NOTICE**International application No.
PCT/US2004/013014International filing date (day/month/year)
28 April 2004 (28.04.2004)Priority date (day/month/year)
30 April 2003 (30.04.2003)

Applicant

FMC CORPORATION et al

The International Bureau transmits herewith the following documents:

- ☒ copy of the international application as published by the International Bureau on 18 November 2004 (18.11.2004) under No. WO 2004/099105
- ☐ copy of international application as republished by the International Bureau on under No. WO
For an explanation as to the reason for this republication of the international application, reference is made to INID codes (15), (48) or (88) (as the case may be) on the front page of the attached document.

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Athina Nickitas-Etienne

Facsimile No. +41 22 740 14 35

Facsimile No. +41 22 338 89 95

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau



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

PCT

(10) International Publication Number
WO 2004/099105 A2

- (51) International Patent Classification⁷: C05G
- (74) Agents: SHEEHAN, John, M. et al.; FMC Corporation,
1735 Market Street, Philadelphia, PA 19103 (US).
- (21) International Application Number:
PCT/US2004/013014
- (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, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.
- (22) International Filing Date: 28 April 2004 (28.04.2004)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
60/466,674 30 April 2003 (30.04.2003) US
- (71) Applicant (for all designated States except US): FMC
CORPORATION [US/US]; 1735 Market Street, Philadel-
phia, PA 19103 (US).
- (72) Inventors; and
- (73) Inventors/Applicants (for US only): THEODORIDIS,
George [US/US]; 45 Monroe Lane, Princeton, NJ 08540
(US). BARRON, Edward, J. [US/US]; 3292 Nottingham
Way, Trenton, NJ 08619 (US). SUAREZ, Dominic, P.
[US/US]; 1585 Ginko Lane, Yardley, PA 19067 (US).
ZHANG, Larry, Y. [US/US]; 26 Terrier Place, Kendall
Park, NJ 08824 (US). DING, Ping [CN/US]; 110 Foun-
tain Lane, Lawrenceville, NJ 08648 (US). LYGA, John,
W. [US/US]; 105 Old Madisonville Road, Basking Ridge,
NJ 07920 (US). WHITESIDE, Matthew, P. [US/US]; 1
Mainfield Road B-48, Morrisville, PA 19067 (US).
- (84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI,
SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published:
— without international search report and to be republished
upon receipt of that report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: PESTICIDAL (DIHALOPROPENYL) PHENYLALKYL SUBSTITUTED BENZOXAZOLE AND BENZOTHIA-
ZOLE DERIVATIVES

(57) Abstract: Certain novel (dihalopropenyl)phenylalkyl substituted benzoxazole and benzothiazole derivatives have unexpected insecticidal activity. These compounds are represented by formula (I): where R through R¹¹, inclusively, x, A, B, y, D, E and G are fully described herein. Preferred compounds of the present invention are those wherein the benzo-fused ring moiety is attached to the remainder of the molecule at the positions designated as (5) or (6) and where R¹¹ is either C₁-C₃ alkyl or halo C₁-C₃ alkyl. In addition, compositions comprising an insecticidally effective amount of at least one compound of formula (I), and optionally, an effective amount of at least one of a second compound, with at least one insecticidally compatible carrier are also disclosed; along with methods of controlling insects comprising applying said compositions to a locus where insects are present or are expected to be present.

WO 2004/099105 A2

**PESTICIDAL (DIHALOPROPENYL)PHENYLALKYL SUBSTITUTED
BENZOXAZOLE AND BENZOTHAZOLE DERIVATIVES**

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

FIELD OF THE INVENTION

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

BACKGROUND OF THE INVENTION

15 It is well known that insects in general can cause significant damage, not
only to crops grown in agriculture, but also, for example, to structures and turf
where the damage is caused by soil-borne insects, such as termites and white grubs.
Such damage may result in the loss of millions of dollars of value associated with a
given crop, turf or structures. Insecticides and acaricides are useful for controlling
20 insects and acarids which may otherwise cause significant damage to crops such as
wheat, corn, soybeans, potatoes, and cotton to name a few. For crop protection,
insecticides and acaricides are desired which can control the insects and acarids
without damaging the crops, and which have no deleterious effects to mammals and
other living organisms.

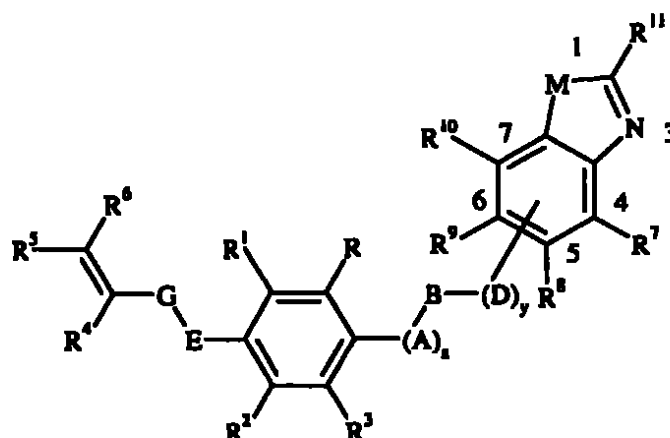
25 A number of patents and publications disclose a variety of dihalopropene
compounds that are reported to be insecticidally and acaricidally active. For
example, U.S. Patent 5,922,880 discloses certain dihalopropene compounds
containing optionally substituted heterocyclic ring groups for use as insecticides and
acaricides. Examples of the heterocyclic ring in the optionally substituted
30 heterocyclic ring group are isoxazole, thiazole, 1,3,4-thiadiazole, pyrrole, furan,
thiophene, pyrazole, imidazole, 1,2,3-triazole, 1,2,4-triazole, 1,2,3,4-tetrazole,
pyridine, pyridazine, pyrimidine, pyrazine, 1,2,4-triazine, 1,3,5-triazine, indole,
benzofuran, thianaphthalene, indazole, benzimidazole, benzotriazole, benzisoxazole,

benzoxazole, benzothiazole, quinoline, isoquinoline, quinoxaline, quinazole, piperidine, piperazine, tetrahydrofuran, tetrahydropyran, pyrazoline, phthalimide, dioxane, dioxolane, and benzodioxolane (Column 3, lines 15-25).

There is no disclosure or suggestion in the above-referenced patent of the structures and pesticidal activity of the compounds of the present invention.

SUMMARY OF THE INVENTION

In accordance with the present invention, it has now been found that certain novel (dihalopropenyl)phenylalkyl substituted benzoxazole and benzothiazole derivatives are surprisingly active in the control of insects and acarids when used in the insecticidal and acaricidal compositions and methods of this invention. The novel (dihalopropenyl)phenylalkyl substituted benzoxazole and benzothiazole derivatives are represented by the following general formula I:



I

wherein

-R and R³ are independently selected from hydrogen, halogen, hydroxy, (C₁-C₃)alkyl, (C₃-C₆)cycloalkyl, (C₂-C₅)alkenyl, (C₂-C₅)alkynyl, halo(C₁-C₃)alkyl, (C₁-C₃)alkoxy, halo(C₁-C₃)alkoxy, (C₁-C₃)alkylthio, halo(C₁-C₃)alkylthio, (C₁-C₃)alkylsulfonyl, halo(C₁-C₃)alkylsulfonyl, cyano, nitro; optionally substituted amino wherein the optional substituent is selected from (C₁-C₄)alkyl, (C₁-C₃)alkylcarbonyl and (C₁-C₃)alkoxycarbonyl; optionally substituted imidazolyl, optionally substituted imidazolyl, optionally substituted oxazolyl, optionally substituted oxazolyl, optionally substituted oxadiazolyl,

19

optionally substituted thiazolyl, optionally substituted pyrazolyl, optionally substituted triazolyl, optionally substituted furanyl, optionally substituted tetrahydrofuranyl, optionally substituted dioxolanyl, optionally substituted dioxanyl, $-C(=J)-K$, and $-C(R^{12})-Q-R^{13}$, wherein the optional substituent is
 5 selected from (C_1-C_4) alkyl, halo (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_4) alkoxy, (C_1-C_4) alkoxy (C_1-C_4) alkyl, (C_3-C_6) cycloalkyl, (C_2-C_5) alkenyl, (C_2-C_5) alkynyl, cyano, nitro and aryl;

where

J is selected from O, S, NR^{14} , and NOR^{14} , where R^{14} is hydrogen, (C_1-C_4) alkyl,
 10 halo (C_1-C_4) alkyl, aryl and aryl (C_1-C_4) alkyl;

K is selected from hydrogen, (C_1-C_3) alkyl, halo (C_1-C_3) alkyl, (C_1-C_3) alkoxy, (C_1-C_3) alkylamino and di (C_1-C_3) alkylamino;

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

R^{12} and R^{13} are independently selected from hydrogen, (C_1-C_4) alkyl and
 15 halo (C_1-C_4) alkyl, and R^{12} and R^{13} may be taken together with $-T(CHR^{14})_m$, where m is an integer of 2 to 4; T is selected from O, S, and NR^{14} , where R^{14} is as previously described;

$-R^1$ and R^2 are independently selected from hydrogen, halogen and (C_1-C_3) alkyl;

$-R^4$ is hydrogen;

20 $-R^5$ and R^6 are independently selected from halogen;

$-E$ is selected from CH_2 , O, S and NR^{15} where R^{15} is selected from hydrogen, (C_1-C_3) alkyl, (C_1-C_3) alkoxy (C_1-C_3) alkyl, aryl (C_1-C_3) alkyl, (C_2-C_4) alkenyl (C_1-C_3) alkyl, halo (C_2-C_4) alkenyl (C_1-C_3) alkyl, di (C_1-C_3) alkylphosphonate, formyl, (C_1-C_3) alkylcarbonyl, halo $(C_1-$
 25 $C_3)$ alkylcarbonyl, (C_1-C_3) alkoxy (C_1-C_3) alkylcarbonyl, arylcarbonyl and (C_1-C_3) alkylsulfonyl;

$-G$ is selected from O, S, CH_2O^* and $(CH_2)_n$ where the asterisk denotes attachment to E, and n is an integer selected from 1, 2 and 3, provided that E and G are not simultaneously O or S,

30 $-x$ is an integer selected from 0 or 1;

and when x is 1,

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

-B is a bridging group,



where

the asterisk denotes attachment at A; q, r, s, u, v and w are integers independently

5 selected from 0, 1 and 2;

and

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

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

10 t is an integer selected from 0 or 1; and

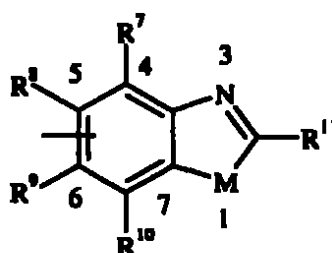
when t is 1,

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

-y is an integer selected from 0 or 1;

20 and when y is 1,

-D is selected from O; S(O)_p; and NR¹⁵, where p and R¹⁵ are as previously described, wherein D is attached to the benzo-fused ring moiety set forth in formula I at any one of the positions designated 4-, 5-, 6- or 7-:



25

-R⁷, R⁸, R⁹ and R¹⁰ are independently selected from hydrogen, halogen, (C₁-C₄)alkyl, (C₃-C₆)cycloalkyl, (C₂-C₅)alkenyl, (C₂-C₅)alkynyl, halo(C₁-C₄)alkyl, (C₁-C₄)alkoxy, halo(C₁-C₄)alkoxy, (C₁-C₄)alkylthio, halo(C₁-C₄)alkylthio, (C₁-

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

-R¹¹ is selected from hydrogen, halogen, hydroxyl, cyano, (C₁-C₆)alkyl, (C₁-C₆)alkoxy, halo(C₁-C₆)alkyl, halo(C₁-C₆)alkoxy, (C₂-C₆)alkenyl, (C₂-C₆)alkynyl, (C₁-C₆)cycloalkyl, amino, (C₁-C₆)alkylamino, di(C₁-C₆)alkylamino, (C₁-C₆)alkylthio, aryl, arylthio, tri(C₁-C₆)alkylsilyl, SF₅, C(=O)NR¹⁴ and NOR¹⁴ where R¹⁴ is as previously described;

-M is O or S;

and

10 agriculturally acceptable salts thereof.

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

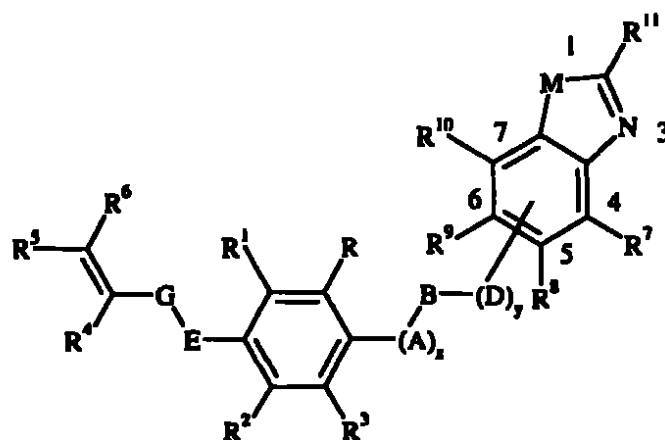
15 The present invention also includes methods of controlling insects, in an area where control is desired, which comprise applying an insecticidally effective amount of the above composition to the locus of crops, or other areas where insects are present or are expected to be present.

20

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The present invention relates to certain new and useful insecticidal and acaricidal compounds, namely (dihalopropenyl)phenylalkyl substituted benzoxazole and benzothiazole derivatives (hereinafter termed "compounds of formula I") as depicted in general formula I:

25



I

wherein

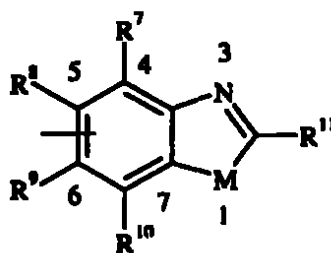
- R and R³ are independently selected from hydrogen, halogen, hydroxy, (C₁-C₃)alkyl, (C₃-C₆)cycloalkyl, (C₂-C₅)alkenyl, (C₂-C₅)alkynyl, halo(C₁-C₃)alkyl, (C₁-C₃)alkoxy, halo(C₁-C₃)alkoxy, (C₁-C₃)alkylthio, halo(C₁-C₃)alkylthio, (C₁-C₃)alkylsulfonyl, halo(C₁-C₃)alkylsulfonyl, cyano, nitro; optionally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

where

- J is selected from O, S, NR¹⁴, and NOR¹⁴, where R¹⁴ is hydrogen, (C₁-C₄)alkyl, halo(C₁-C₄)alkyl, aryl and aryl(C₁-C₄)alkyl;
- K is selected from hydrogen, (C₁-C₃)alkyl, halo(C₁-C₃)alkyl, (C₁-C₃)alkoxy, (C₁-C₃)alkylamino and di(C₁-C₃)alkylamino;
- Q is selected from O, S, and NR¹⁴, where R¹⁴ is as previously described;
- R¹² and R¹³ are independently selected from hydrogen, (C₁-C₄)alkyl and halo(C₁-C₄)alkyl, and R¹² and R¹³ may be taken together with -T(CHR¹⁴)_m-, where m is an integer of 2 to 4; T is selected from O, S, and NR¹⁴, where R¹⁴ is as previously described;
- R¹ and R² are independently selected from hydrogen, halogen and (C₁-C₃)alkyl;
- R⁴ is hydrogen;
- R⁵ and R⁶ are independently selected from halogen;
- E is selected from CH₂, O, S and NR¹⁵ where R¹⁵ is selected from hydrogen, (C₁-C₃)alkyl, (C₁-C₃)alkoxy(C₁-C₃)alkyl, aryl(C₁-C₃)alkyl,

- (C₂-C₄)alkenyl(C₁-C₃)alkyl, halo(C₂-C₄)alkenyl(C₁-C₃)alkyl, di(C₁-C₃)alkylphosphonate, formyl, (C₁-C₃)alkylcarbonyl, halo(C₁-C₃)alkylcarbonyl, (C₁-C₃)alkoxy(C₁-C₃)alkylcarbonyl, arylcarbonyl and (C₁-C₃)alkylsulfonyl;
- 5 -G is selected from O, S, CH₂O* and (CH₂)_n where the asterisk denotes attachment to E, and n is an integer selected from 1, 2 and 3, provided that E and G are not simultaneously O or S,
-x is an integer selected from 0 or 1;
and when x is 1,
- 10 -A is selected from O, S(O)_p and -NR¹⁵, where p is an integer selected from 0, 1 and 2, and R¹⁵ is as previously described;
-B is a bridging group,
* -(CR¹⁶R¹⁷)_q-(CR¹⁸R¹⁹)_r-(CR²⁰R²¹)_s-L-(CR²²R²³)_u-(CR²⁴R²⁵)_v-(CR²⁶R²⁷)_w,
where
- 15 the asterisk denotes attachment at A; q, r, s, u, v and w are integers independently selected from 0, 1 and 2;
and
when q, r, s, u, v or w are 1 or 2,
R¹⁶ through R²⁷, inclusively, are independently selected from hydrogen, (C₁-C₃)alkyl, halo(C₁-C₃)alkyl, (C₁-C₃)alkoxy(C₁-C₃)alkyl, and (C₃-C₆)cycloalkyl;
20 t is an integer selected from 0 or 1; and
when t is 1,
L is selected from CH=CH; O, S(O)_p, OS(O)₂, S(O)₂O, NR²⁸, N(oxide)R²⁸, NR²⁸SO₂, NR²⁸C(=O)NR²⁹, Si(CH₃)₂, C(=O), OC(=O), NHC(=O); ON=CH; HC=NO; C(=O)O; C(=O)NH; C(=NOR¹⁴) and [CR³⁰R³¹]_z, where p is as
25 previously described, R²⁸ and R²⁹ are independently selected from hydrogen, (C₁-C₃)alkyl, (C₁-C₃)alkylsulfonyl, (C₁-C₃)alkylcarbonyl, (C₂-C₅)alkenyl, and (C₂-C₅)alkynyl; z is an integer selected from 1 or 2; and R³⁰ and R³¹ are independently selected from hydrogen and (C₁-C₃)alkyl;
- 30 -y is an integer selected from 0 or 1;
and when y is 1,

-D is selected from O; S(O)_p; and NR¹⁵, where p and R¹⁵ are as previously described, wherein D is attached to the benzo-fused ring moiety set forth in formula I at any one of the positions designated 4-, 5-, 6- or 7-:



5

-R⁷, R⁸, R⁹ and R¹⁰ are independently selected from hydrogen, halogen, (C₁-C₄)alkyl, (C₃-C₆)cycloalkyl, (C₂-C₃)alkenyl, (C₂-C₃)alkynyl, halo(C₁-C₄)alkyl, (C₁-C₄)alkoxy, halo(C₁-C₄)alkoxy, (C₁-C₄)alkylthio, halo(C₁-C₄)alkylthio, (C₁-C₄)alkylsulfonyl, halo(C₁-C₄)alkylsulfonyl, cyano, nitro, aryl, alkylcarbonylamino, arylcarbonylamino, and (C₁-C₄)alkoxycarbonylamino;

-R¹¹ is selected from hydrogen, halogen, hydroxyl, cyano, (C₁-C₆)alkyl, (C₁-C₆)alkoxy, halo(C₁-C₆)alkyl, halo(C₁-C₆)alkoxy, (C₂-C₆)alkenyl, (C₂-C₆)alkynyl, (C₁-C₆)cycloalkyl, amino, (C₁-C₆)alkylamino, di(C₁-C₆)alkylamino, (C₁-C₆)alkylthio, aryl, arylthio, tri(C₁-C₆)alkylsilyl, SF₅, C(=O)NR¹⁴ and NOR¹⁴ where R¹⁴ is as previously described;

-M is O or S;

and

agriculturally acceptable salts thereof.

Preferred (dihalopropenyl)phenylalkyl substituted benzoxazole and benzothiazole derivatives from the group set forth above are those where

-R and R³ are independently selected from halogen and (C₁-C₃)alkyl;

-R¹, R², and R⁴ are hydrogen;

R⁵ and R⁶ are independently selected from chlorine, bromine, and fluorine;

-E is O;

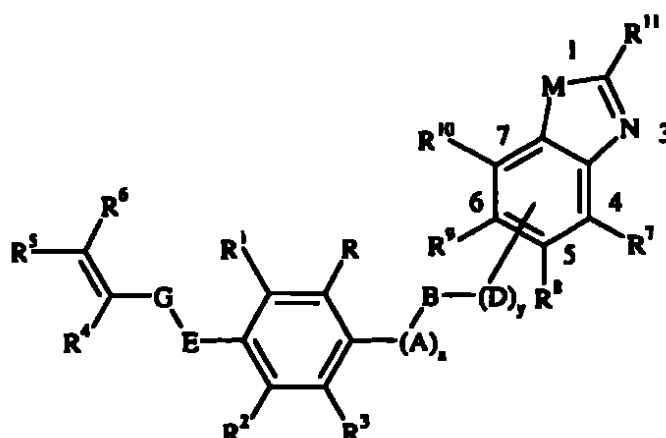
-G is (CH₂)_n, where n is 1;

-x is 1, and A is O;

and

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

- R^{16} through R^{27} inclusively, are hydrogen;
t is 0 or 1,
and
when t is 1,
5 L is selected from O, OC(=O), NHC(=O), ON=CH, and CH=NO;
-y is 1,
and
-D is selected from O; S(O)_p; and NR¹⁵, where p is 0, and R¹⁵ is selected from
hydrogen, (C₁-C₃)alkyl, aryl(C₁-C₃)alkyl, (C₂-C₄)alkenyl(C₁-C₃)alkyl, and
10 halo(C₂-C₄)alkenyl(C₁-C₃)alkyl;
-R⁷, R⁸, R⁹ and R¹⁰ are independently selected from hydrogen, halogen, halo(C₁-
C₄)alkyl and nitro;
and
-R¹¹ is selected from (C₁-C₄)alkyl and halo(C₁-C₄)alkyl;
15 More preferred (dihalopropenyl)phenylalkyl substituted benzoxazole and
benzothiazole derivatives from the group set forth above are those where R and R³
are independently selected from chlorine and methyl; R⁵ and R⁶ are independently
selected from chlorine and bromine; q, r, s, u, v and w are 1 or 2, provided that the
sum of q, r, s, u, v and w is at least 2 and at most 6; t is 0; D is O, wherein D is
20 attached to the benzo-fused moiety set forth in formula I at the position designated
as 5 or 6; R⁷, R⁸, R⁹ and R¹⁰ are hydrogen; and R¹¹ is methyl or trifluoromethyl. Yet
more preferred are those where i) R, R³, R⁵ and R⁶ are each chlorine; q, r and s are 1;
u and v are 0 or 1; w is 0; M is O and R¹¹ is trifluoromethyl; and ii) R, R³, R⁵ and R⁶
are each chlorine; q, r and s are 1; u and v are 0 or 1; w is 0; M is S and R¹¹ is
25 methyl.
More specifically, the new and useful insecticidal and acaricidal
(dihalopropenyl)phenylalkyl substituted benzoxazole and benzothiazole derivatives
of formula I are as shown below:



I

wherein

5 -R and R³ are independently selected from hydrogen, halogen or (C₁-C₃)alkyl;

-R¹ and R² are hydrogen;

-E is O; G is (CH₂)_n where n is 1;

-R⁴ is hydrogen;

-R⁵ and R⁶ are independently selected from halogen;

10 -x is 1 and A is O;

-B is a bridging group

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

where

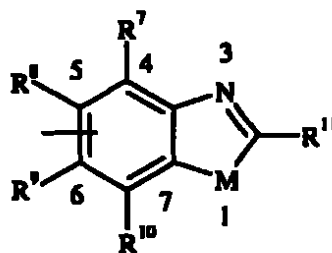
the asterisk denotes attachment at A; q, r, s, u, v and w are integers independently

15 selected from 0, 1 and 2; and t is 0;

and

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

-y is 1, and D is O, and wherein D is attached to the benzo-fused ring moiety set forth in formula I at either one of the positions designated 5- or 6-:



20

-R⁷, R⁸, R⁹ and R¹⁰ are independently selected from hydrogen, halogen or (C₁-C₄)alkyl; and

36
123

-R¹¹ is selected from (C₁-C₃)alkyl and halo(C₁-C₃)alkyl.

Preferred of the more specific (dihalopropenyl)phenylalkyl substituted benzoxazole and benzothiazole derivatives are those where R and R³ are independently selected from chlorine and methyl; R⁵ and R⁶ are independently selected from chlorine and bromine; q, r, s, u, v and w are 1 or 2, provided that the sum of q, r, s, u, v and w is at least 2 and at most 6; R⁷, R⁸, R⁹ and R¹⁰ are hydrogen; and R¹¹ is methyl or trifluoromethyl. Yet more preferred are those where i) R, R³, R⁵ and R⁶ are each chlorine; q, r and s are 1; u and v are 0 or 1; w is 0; M is O and R¹¹ is trifluoromethyl; and ii) where R, R³, R⁵ and R⁶ are each chlorine; q, r and s are 1; u and v are 0 or 1; w is 0; M is S and R¹¹ is methyl.

The most preferred compounds are those in which (a) the linker group (A)_x-B-(D)_y - is O (CH₂)_n O - where n is equal to from 2 to 6 (b) the linker group is attached to the benzo ring of the benzoxazole or benzothiazole at either position 5 or 6 on that ring and (c) R¹¹ is CH₃ or CF₃. Of these especially preferred compounds are those where (a) M is O (b) the linker is attached at the 6 position (c) n is 3 to 5 and (d) R¹¹ is CF₃.

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

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

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

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

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

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

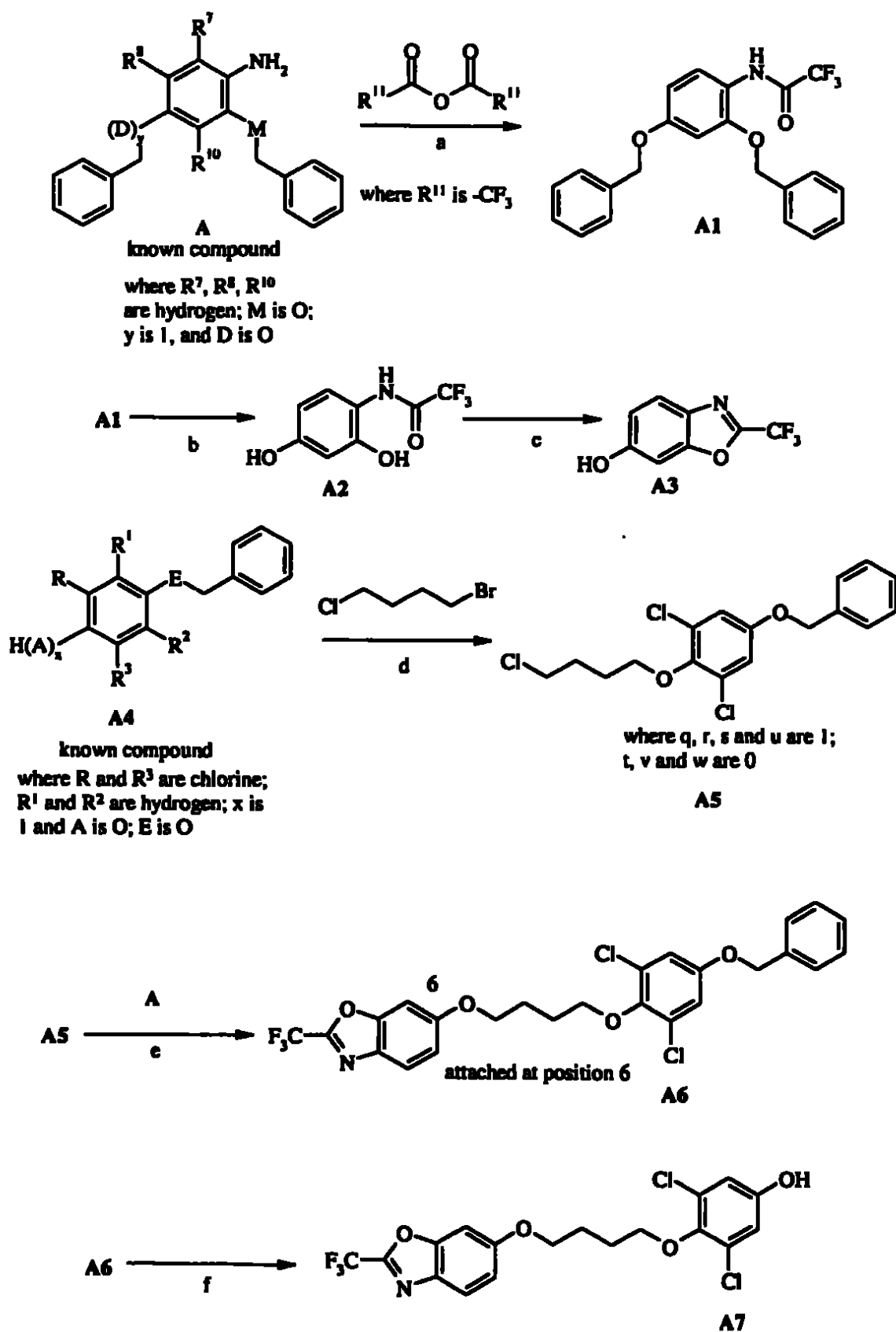
The present invention also includes the use of the compounds and compositions set forth herein for control of non-agricultural insect species, for
20 example, dry wood termites and subterranean termites; as well as for use as pharmaceutical agents. In the field of veterinary medicine, the compounds of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

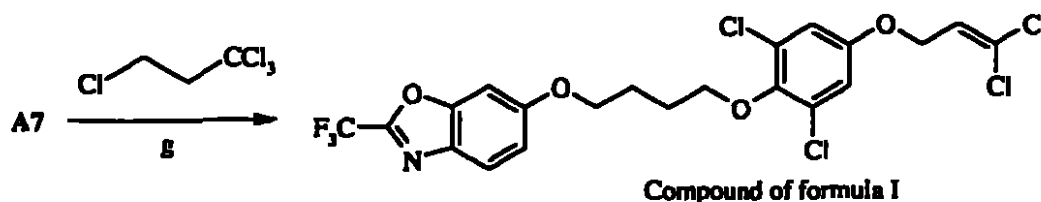
As used in this specification and unless otherwise indicated the substituent terms "alkyl" and "alkoxy", used alone or as part of a larger moiety, includes straight or branched chains of at least one or two carbon atoms, as appropriate to the substituent, and preferably up to 12 carbon atoms, more preferably up to ten carbon
30 atoms, most preferably up to seven carbon atoms. The term "alkenyl" and "alkynyl" used alone or as part of a larger moiety, includes straight or branched chains of at least two carbon atoms containing at least one carbon-carbon double bond or triple bond, and preferably up to 12 carbon atoms, more preferably up to ten carbon atoms,

most preferably up to seven carbon atoms. The term "aryl" refers to an aromatic ring structure, including fused rings, having six to ten carbon atoms, for example, phenyl or naphthyl. The term "heteroaryl" refers to an aromatic ring structure, including fused rings, in which at least one of the atoms is other than carbon, for example, without limitation, sulfur, oxygen, or nitrogen. The term "GC analysis" refers to gas chromatographic analysis of, while the term "TLC analysis" refers to thin layer chromatographic analysis of, for example a reaction mixture. The term "HPLC" refers to high pressure liquid chromatography, as it relates to, for example a method of separating components from a reaction mixture. The term "DMF" refers to N,N-dimethylformamide. The term "THF" refers to tetrahydrofuran. The term "DBU" refers to 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene. The term "DEAD" refers to diethyl azodicarboxylate. The term "halogen" or "halo" refers to fluorine, bromine, iodine, or chlorine. The term "ambient temperature" or "room temperature" often abbreviated as "RT", for example, in reference to a chemical reaction mixture temperature, refers to a temperature in the range of 20 °C to 30 °C. The term "insecticidal" or "acaricidal", "insecticide" or "acaricide" refers to a compound of the present invention, either alone or in admixture with at least one of a second compound, or with at least one compatible carrier, which causes the destruction or the inhibition of action of insects or acarids. The term "independently selected from" as set forth above and in the claims section of the present specification refers to the possibility that moieties, for example the R⁵ and R⁶, may be the same or they may be different within the group that the selection is made.

The (dihalopropenyl)phenylalkyl substituted benzoxazole and benzothiazole derivatives of formula I can be synthesized by methods that are individually known to one skilled in the art from available intermediate compounds.

Scheme 1 below illustrates a general procedure for synthesizing compounds of formula I where, for example, R¹, R², R⁴, R⁷, R⁸, R⁹ and R¹⁰ are hydrogen; R, R³, R⁵ and R⁶ are chlorine; E is O; G is (CH₂)_n where n is 1; x and y are 1, and A and D are O; B is the bridging group as set forth above where q, r, s and u are 1, and t, v and w are 0; M is O and R¹¹ is CF₃:

Scheme 1



where E is O; G is CH₂;
R⁴ is hydrogen, and R⁵ and
R⁶ are chlorine

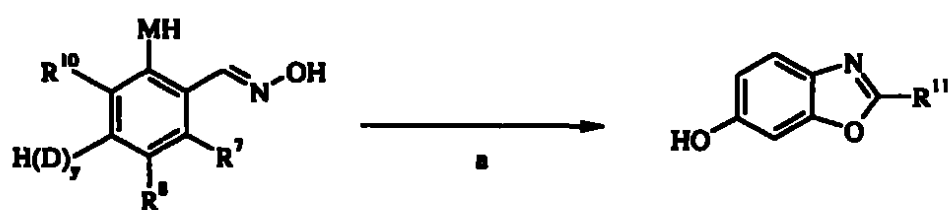
a) Et₃N/THF/RT-reflux b) H₂(g)/10% Pd on carbon/EtOH c) *p*-toluenesulfonic acid/Toluene
d) K₂CO₃/DMF/0°C-RT e) K₂CO₃/DMF/80°C f) H₂(g)/10% Pd on carbon/EtOH g) K₂CO₃/DMF/80°C

5

As depicted in Scheme 1 the known compound, for example 2,4-bis(phenylmethoxy)phenylamine (A), was reacted with an appropriate anhydride such as trifluoroacetic anhydride, yielding the corresponding bis(phenylmethoxy)phenyl]-2,2,2-trifluoroacetamide (A1). Intermediate (A1) was
10 in turn deprotected with hydrogen gas under catalytic conditions, affording the corresponding (2,4-dihydroxyphenyl)-2,2,2-trifluoroacetamide (A2). Intermediate (A2) was then cyclized by dehydration, providing the corresponding intermediate 2-(trifluoromethyl)benzoxazol-6-ol (A3).

To prepare a second intermediate the known compound, for example 2,6-
15 dichloro-4-phenylmethoxyphenol (A4), was reacted with a haloalkane of appropriate chain length, such as 1-bromo-4-chlorobutane, affording the corresponding haloalkoxybenzene derivative (A5). The benzoxazol-6-ol, intermediate (A3) above, was then reacted under basic conditions with intermediate (A5), yielding the corresponding substituted benzoxazole (A6). Intermediate (A6) was then
20 deprotected as set forth above, yielding the phenolic intermediate (A7); which was in turn reacted with an appropriate haloalkane under basic conditions, providing a compound of formula I, as described above. Example 1, set forth below describes in detail how compounds of formula I shown in Scheme 1 were prepared.

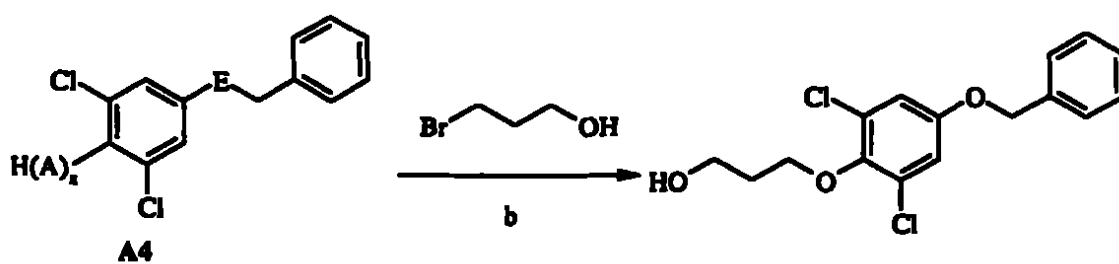
Scheme 2 below illustrates a general procedure for synthesizing compounds
25 of formula I where, for example, R¹, R², R⁴, R⁷, R⁸, R⁹ and R¹⁰ are hydrogen; R, R³, R⁵ and R⁶ are chlorine; E is O; G is (CH₂)_n where n is 1; x and y are 1, and A and D are O; B is the bridging group as set forth above where q, r, and s are 1, and t, u, v and w are 0; M is O and R¹¹ is -CH₃:

Scheme 2

where R^7 , R^8 and R^{10} are hydrogen;
 y is 1 and D is O; M is O

B1
 where R^{11} is $-CH_3$

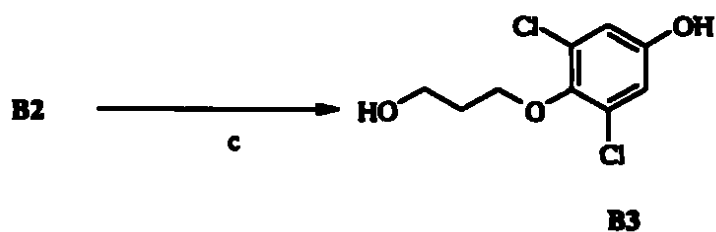
B
 known compound



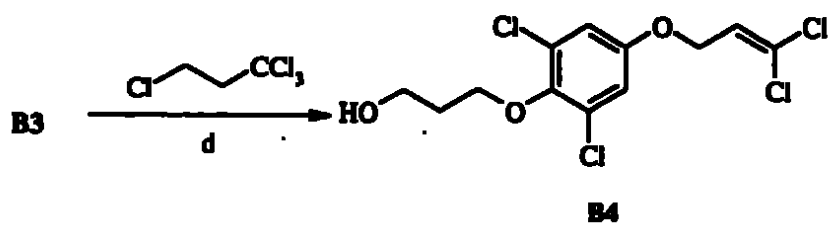
A4
 known compound as
 shown in Scheme 1

B2
 where q , r and s are 1,
 and t , u , v and w are 0

5

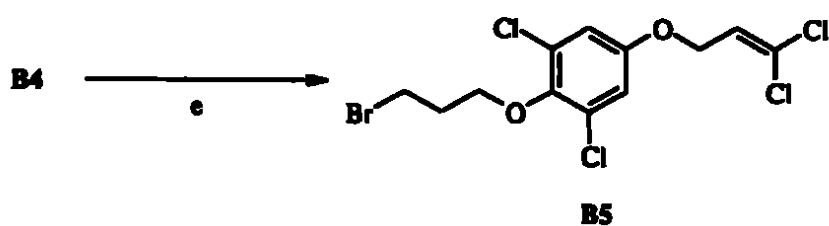


B3

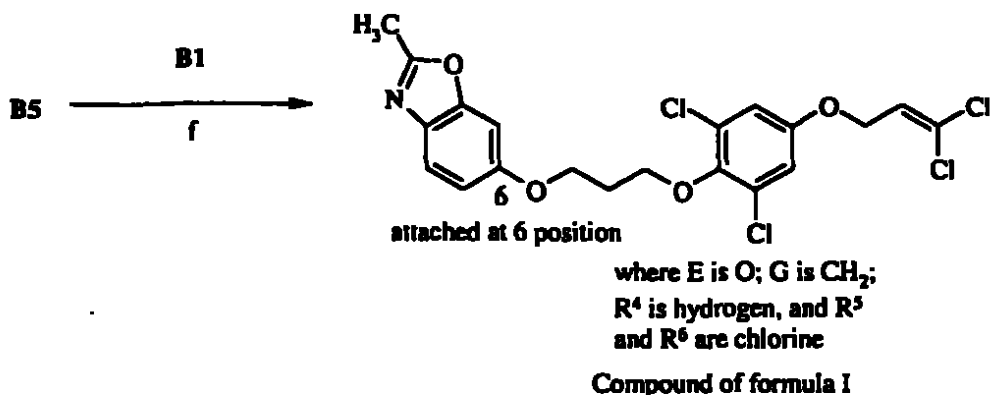


B4

10



B5



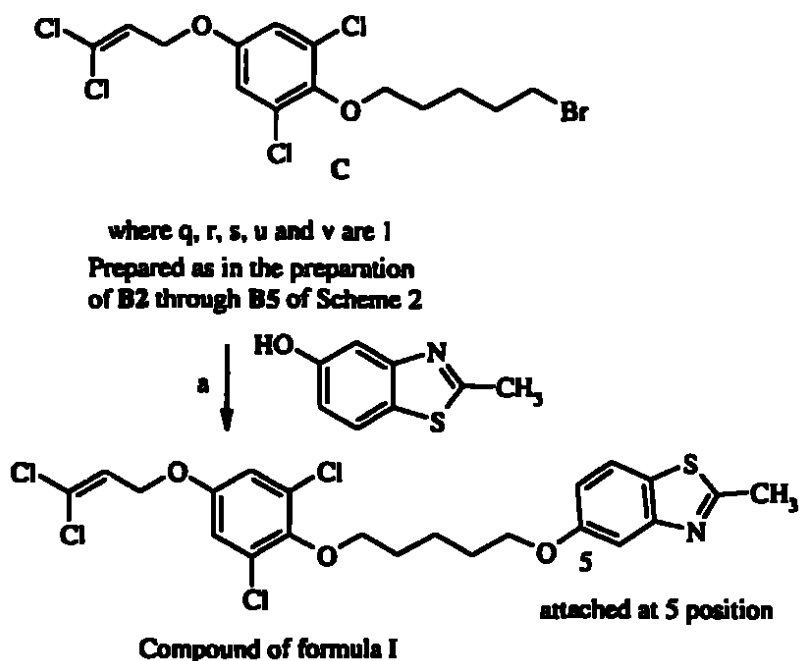
a) POCl₃/CH₃CN/DMF/RT b) K₂CO₃/DMF/0°C-RT c) H₂(g)/10%Pd on carbon/EtOH
 d) K₂CO₃/DMF/70°C e) CBr₄/Ph₃P/CH₂Cl₂/0°C-RT f) K₂CO₃/DMF/RT

5

As depicted in Scheme 2 the known compound, for example 4-((hydroxyimino)methyl)benzene-1,3-diol (B), was cyclized with phosphorus oxychloride in acetonitrile, affording the corresponding 2-methylbenzoxazol-6-ol (B1).

10 To prepare a second intermediate the known compound, for example 2,6-dichloro-4-phenylmethoxyphenol (A4), was reacted with a haloalkanol of appropriate chain length, such as 3-bromopropan-1-ol, affording the corresponding phenylalkanol derivative (B2). Intermediate (B2) was then deprotected with hydrogen gas under catalytic conditions, affording the corresponding
 15 (hydroxyalkoxy)phenol (B3), which was in turn reacted with an appropriate haloalkane, such as 1,1,1,3-tetrachloropropane, under basic conditions, providing the corresponding intermediate (B4), for example 3-[4-(3,3-dichloroprop-2-enyloxy)-2,6-dichlorophenoxy]propan-1-ol. Intermediate (B4) was brominated, providing intermediate (B5), which was then reacted with the benzoxazol-6-ol (B1), yielding a
 20 compound of formula I, as described above. Examples 2 and 4 set forth below describe in detail how compounds of formula I shown in Scheme 2 were prepared.

25 Scheme 3 below illustrates a general procedure for synthesizing compounds of formula I where, for example, R¹, R², R⁴, R⁷, R⁸, R⁹ and R¹⁰ are hydrogen; R, R³, R⁵ and R⁶ are chlorine; E is O; G is (CH₂)_n where n is 1; x and y are 1, and A and D are O; B is the bridging group as set forth above where q, r, s, u and v are 1, and t and w are 0; M is S and R¹¹ is -CH₃:

Scheme 3a) K₂CO₃/DMF/RT

5

As depicted in Scheme 3, a 5-bromopentyloxy-1,3-dichlorobenzene (C) was prepared in a manner set forth for intermediates (B2) through (B5) in Scheme 2. Intermediate (C) was then reacted with an appropriate hydroxy compound, for example the known compound 2-methyl-5-benzothiazolol, providing a compound of formula I. Example 3, set forth below describes in detail how compounds of formula I shown in Scheme 3 were prepared.

One skilled in the art will, of course, recognize that the formulation and mode of application of a toxicant may affect the activity of the material in a given application. Thus, for agricultural use the present insecticidal compounds may be formulated as a granular of relatively large particle size (for example, 8/16 or 4/8 US Mesh), as water-soluble or water-dispersible granules, as powdery dusts, as wettable powders, as emulsifiable concentrates, as aqueous emulsions, as solutions, or as any of other known types of agriculturally-useful formulations, depending on the desired mode of application. It is to be understood that the amounts specified in this specification are intended to be approximate only, as if the word "about" were placed in front of the amounts specified.

These insecticidal compositions may be applied either as water-diluted sprays, or dusts, or granules to the areas in which suppression of insects is desired.

These formulations may contain as little as 0.1%, 0.2% or 0.5% to as much as 95% or more by weight of active ingredient.

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

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

Other useful formulations for insecticidal applications are emulsifiable concentrates (ECs) which are homogeneous liquid compositions dispersible in water or other dispersant, and may consist entirely of the insecticidal compound and a liquid or solid emulsifying agent, or may also contain a liquid carrier, such as xylene, heavy aromatic naphthas, isophorone, or other non-volatile organic solvents. For insecticidal application these concentrates are dispersed in water or other liquid carrier and normally applied as a spray to the area to be treated. The percentage by weight of the essential active ingredient may vary according to the manner in which the composition is to be applied, but in general comprises 0.5 to 95% of active ingredient by weight of the insecticidal composition.

Flowable formulations are similar to ECs, except that the active ingredient is suspended in a liquid carrier, generally water. Flowables, like ECs, may include a

small amount of a surfactant, and will typically contain active ingredients in the range of 0.5 to 95%, frequently from 10 to 50%, by weight of the composition. For application, flowables may be diluted in water or other liquid vehicle, and are normally applied as a spray to the area to be treated.

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

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

Still other useful formulations for insecticidal applications include simple solutions of the active ingredient in a solvent in which it is completely soluble at the desired concentration, such as acetone, alkylated naphthalenes, xylene, or other
20 organic solvents. Granular formulations, wherein the toxicant is carried on relative coarse particles, are of particular utility for aerial distribution or for penetration of cover crop canopy. Pressurized sprays, typically aerosols wherein the active ingredient is dispersed in finely divided form as a result of vaporization of a low-boiling dispersant solvent carrier may also be used. Water-soluble or water-
25 dispersible granules are free flowing, non-dusty, and readily water-soluble or water-miscible. In use by the farmer on the field, the granular formulations, emulsifiable concentrates, flowable concentrates, aqueous emulsions, solutions, etc., may be diluted with water to give a concentration of active ingredient in the range of say 0.1% or 0.2% to 1.5% or 2%.

30 The active insecticidal compounds of this invention may be formulated and/or applied with one or more second compounds. Such combinations may provide certain advantages, such as, without limitation, exhibiting synergistic effects for greater control of insect pests, reducing rates of application of insecticide thereby

minimizing any impact to the environment and to worker safety, controlling a broader spectrum of insect pests, safening of crop plants to phytotoxicity, and improving tolerance by non-pest species, such as mammals and fish.

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

When the active insecticidal compounds of the present invention are used in combination with one or more of second compounds, e.g., with other pesticides such as herbicides, the herbicides include, without limitation, for example: N-
15 (phosphonomethyl)glycine ("glyphosate"); aryloxyalkanoic acids such as (2,4-dichlorophenoxy)acetic acid ("2,4-D"), (4-chloro-2-methylphenoxy)acetic acid ("MCPA"), (+/-)-2-(4chloro-2-methylphenoxy)propanoic acid ("MCP"); ureas such as N,N-dimethyl-N'-[4-(1-methylethyl)phenyl]urea ("isoproturon"); imidazolinones such as 2-[4,5-dihydro-4-methyl-4-(1-methylethyl)-5-oxo-1H-
20 imidazol-2-yl]-3-pyridinecarboxylic acid ("imazapyr"), a reaction product comprising (+/-)-2-[4,5-dihydro-4-methyl-4-(1-methylethyl)-5-oxo-1H-imidazol-2-yl]-4-methylbenzoic acid and (+/-)-2-[4,5-dihydro-4-methyl-4-(1-methylethyl)-5-oxo-1H-imidazol-2-yl]-5-methylbenzoic acid ("imazamethabenz"), (+/-)-2-[4,5-dihydro-4-methyl-4-(1-methylethyl)-5-oxo-1H-imidazol-2-yl]-5-ethyl-3-
25 pyridinecarboxylic acid ("imazethapyr"), and (+/-)-2-[4,5-dihydro-4-methyl-4-(1-methylethyl)-5-oxo-1H-imidazol-2-yl]-3-quinolinecarboxylic acid ("imazaquin"); diphenyl ethers such as 5-[2-chloro-4-(trifluoromethyl)phenoxy]-2-nitrobenzoic acid ("acifluorfen"), methyl 5-(2,4-dichlorophenoxy)-2-nitrobenzoate ("bifenox"), and 5-[2-chloro-4-(trifluoromethyl)phenoxy]-N-(methylsulfonyl)-2-nitrobenzamide
30 ("fomasafen"); hydroxybenzonitriles such as 4-hydroxy-3,5-diiodobenzonitrile ("ioxynil") and 3,5-dibromo-4-hydroxybenzonitrile ("bromoxynil"); sulfonylureas such as 2-[[[(4chloro-6-methoxy-2-pyrimidinyl)amino]carbonyl]amino]sulfonyl]benzoic acid ("chlorimuron"), 2-

chloro-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)amino]carbonyl]benzenesulfonamide (achlorsulfuron"), 2-[[[(4,6-dimethoxy-2-pyrimidinyl)amino]carbonyl]amino]sulfonyl]methyl]benzoic acid ("bensulfuron"), 2-[[[(4,6-dimethoxy-2-pyrimidinyl)amino]carbonyl]amino]sulfonyl]-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxylic acid ("pyrazosulfuron"), 3-[[[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)amino]carbonyl]amino]sulfonyl]-2-thiophenecarboxylic acid ("thifensulfuron"), and 2-(2-chloroethoxy)-N[[[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)amino]carbonyl]benzenesulfonamide ("triasulfuron"); 2-(4-aryloxyphenoxy)alkanoic acids such as (+/-)-2-[4-[(6-chloro-2-benzoxazolyl)oxy]phenoxy]propanoic acid (fenoxaprop"), (+/-)-2-[4-[[5-(trifluoromethyl)-2-pyridinyl]oxy]phenoxy]propanoic acid ("fluazifop"), (+/-)-2-[4-(6-chloro-2-quinoxalinyloxy)phenoxy]propanoic acid ("quizalofop"), and (+/-)-2-[(2,4-dichlorophenoxy)phenoxy]propanoic acid ("diclofop"); benzothiadiazinones such as 3-(1-methylethyl)-1H-1,2,3-benzothiadiazin-4(3H)-one-2,2-dioxide ("bentazone"); 2-chloroacetanilides such as N-(butoxymethyl)-2-chloro-N-(2,6-diethylphenyl)acetamide ("butachlor"), 2-chloro-N-(2-ethyl-6-methylphenyl)-N-(2-methoxy-1-methylethyl)acetamide ("metolachlor"), 2-chloro-N-(ethoxymethyl)-N-(2-ethyl-6-methylphenyl)acetamide ("acetochlor"), and (RS)-2-chloro-N-(2,4-dimethyl-3-thienyl)-N-(2-methoxy-1-methylethyl)acetamide ("dimethenamide"); arene-carboxylic acids such as 3,6-dichloro-2-methoxybenzoic acid ("dicamba"); pyridyloxyacetic acids such as [(4-amino-3,5-dichloro-6-fluoro-2-pyridinyl)oxy]acetic acid ("fluroxypyr"), and other herbicides.

When the active insecticidal compounds of the present invention are used in combination with one or more of second compounds, e.g., with other pesticides such as other insecticides, the other insecticides include, for example: organophosphate insecticides, such as chlorpyrifos, diazinon, dimethoate, malathion, parathion-methyl, and terbufos; pyrethroid insecticides, such as fenvalerate, deltamethrin, fenpropathrin, cyfluthrin, flucythrinate, *alpha*-cypermethrin, bifenthrin, cypermethrin, resolved cyhalothrin, etofenprox, esfenvalerate, tralomehtrin, tefluthrin, cycloprothrin, betacyfluthrin, and acrinathrin; carbamate insecticides, such as aldicarb, carbaryl, carbofuran, and methomyl; organochlorine insecticides, such as endosulfan, endrin, heptachlor, and lindane; benzoylurea insecticides, such as diflubenuron, triflumuron, teflubenzuron, chlorfluazuron, flucycloxuron,

hexaflumuron, flufenoxuron, and lufenuron; and other insecticides, such as amitraz, clofentezine, fenpyroximate, hexythiazox, spinosad, and imidacloprid.

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

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

When the active insecticidal compounds of the present invention are used in combination with one or more of second compounds, e.g., with other materials such as plant growth regulators, the plant growth regulators include, for example: maleic hydrazide, chlormequat, ethephon, gibberellin, mepiquat, thidiazon, inabenfide, triphenphenol, paclobutrazol, uniconazole, DCPA, prohexadione, trinexapac-ethyl, and other plant growth regulators.

Soil conditioners are materials which, when added to the soil, promote a variety of benefits for the efficacious growth of plants. Soil conditioners are used to reduce soil compaction, promote and increase effectiveness of drainage, improve soil permeability, promote optimum plant nutrient content in the soil, and promote better pesticide and fertilizer incorporation. When the active insecticidal compounds

of the present invention are used in combination with one or more of second compounds, e.g., with other materials such as soil conditioners, the soil conditioners include organic matter, such as humus, which promotes retention of cation plant nutrients in the soil; mixtures of cation nutrients, such as calcium, magnesium, potash, sodium, and hydrogen complexes; or microorganism compositions which promote conditions in the soil favorable to plant growth. Such microorganism compositions include, for example, *bacillus*, *pseudomonas*, *azotobacter*, *azospirillum*, *rhizobium*, and soil-borne *cyanobacteria*.

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

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

Example 1

This example illustrates one protocol for the preparation of 5-(3,3-dichloroprop-2-enyloxy)-1,3-dichloro-2-[4-[2-(trifluoromethyl)benzoxazol-6-yloxy]butoxy]benzene (Compound 6 in table below)

Step A Synthesis of N-[2,4-bis(phenylmethoxy)phenyl]-2,2,2-trifluoroacetamide as an Intermediate

30 A solution of 1.7 grams (0.0055 mole) of 2,4-bis(phenylmethoxy)phenylamine (known compound) in 50 mL of THF was stirred and 0.8 mL (0.0055 mole) of trifluoroacetic anhydride was added. Upon completion of addition, 0.92 mL (0.0066 mole) of triethylamine was added dropwise during a one-hour period. Upon completion of addition the reaction mixture was warmed to reflux where it stirred for three hours. After this time the reaction mixture was cooled and concentrated under reduced pressure to a residue. The residue was taken

up in 50 mL of water and extracted with three 50 mL portions of diethyl ether. The combined extracts were dried with sodium sulfate, filtered, and concentrated under reduced pressure to a residue. The residue was purified with column chromatography on silica gel using 1:1 methylene chloride:hexane as an eluant. The appropriate fractions were combined and concentrated under reduced pressure, yielding 1.7 grams of the subject compound. The NMR spectrum was consistent with the proposed structure.

Step B Synthesis of N-(2,4-dihydroxyphenyl)-2,2,2-trifluoroacetamide as an Intermediate
10 A mixture of 1.5 grams (0.0036 mole) of, N-[2,4-bis(phenylmethoxy)phenyl]-2,2,2-trifluoroacetamide and 0.2 gram (catalyst) of 10% palladium on carbon in 125 mL of ethanol was treated with hydrogen gas in a Parr Hydrogenator, yielding 0.80 gram of the subject compound. The NMR spectrum
15 was consistent with the proposed structure.

Step C Synthesis of 2-(trifluoromethyl)benzoxazol-6-ol as an Intermediate
20 A stirred solution of 0.8 gram (0.0036) of N-(2,4-dihydroxyphenyl)-2,2,2-trifluoroacetamide and a catalytic amount of *p*-toluenesulfonic acid in 50 mL of toluene was heated at reflux during an 18 hour period while the theoretical amount of water by-product was collected in a Dean-Stark trap. After this time the reaction mixture was concentrated under reduced pressure to a residue. The residue was purified with column chromatography on silica gel using methylene chloride as an eluant. The appropriate fractions were combined and concentrated under reduced
25 pressure, yielding 0.3 gram of the subject compound. The NMR spectrum was consistent with the proposed structure.

Step D Synthesis of 1,3-dichloro-2-(4-chlorobutoxy)-5-(phenylmethoxy)benzene as an Intermediate
30 A stirred solution of 10.0 grams (0.037 mole) of 2,6-dichloro-4-phenylmethoxyphenol (known compound) and 4.7 grams (0.041 mole) of 1-bromo-4-chlorobutane in 225 mL of DMF was cooled in an ice bath, and 7.7 grams (0.060 mole) of potassium carbonate was added. Upon completion of addition, the reaction mixture was allowed to warm to ambient temperature as it stirred for about 18 hours.
35 The reaction mixture was then poured into 1000 mL of an aqueous solution saturated

with sodium chloride. The mixture was extracted with four 150 mL portions of diethyl ether, and the combined extracts were washed with 50 mL of water. The organic layer was dried with sodium sulfate, filtered, and concentrated under reduced pressure to a residue. The residue was purified with column chromatography on silica gel using 1:3 methylene chloride:hexane as an eluant. The appropriate fractions were combined and concentrated under reduced pressure, yielding 10.7 grams of the subject compound. The NMR spectrum was consistent with the proposed structure.

10 Step E Synthesis of 1,3-dichloro-5-(phenylmethoxy)-2-{4-(trifluoromethyl)benzoxazol-6-yloxy]butoxy}benzene as an Intermediate

 A stirred solution of 0.5 gram (0.0014 mole) of 1,3-dichloro-2-(4-chlorobutoxy)-5-(phenylmethoxy)benzene, 0.3 gram (0.0014 mole) of 2-(trifluoromethyl)benzoxazol-6-ol and 0.39 gram (0.0028 mole) of potassium carbonate in 50 mL of DMF was heated to 80 °C where it stirred during an 18 hour period. After this time the reaction mixture was cooled, and 150 mL of water was added. The mixture was then saturated with solid sodium chloride and extracted with three 75 mL portions of diethyl ether. The combined extracts were washed with one 75 mL portion of water. The organic layer was dried with sodium sulfate, filtered, and the filtrate was concentrated under reduced pressure to a residue. The residue was purified with column chromatography on silica gel using 1:3 methylene chloride:hexane as an eluant. The appropriate fractions were combined and concentrated under reduced pressure, yielding 0.22 gram of the subject compound. The NMR spectrum was consistent with the proposed structure.

Step F Synthesis of 3,5-dichloro-4-{4-[2-(trifluoromethyl)benzoxazol-6-yloxy]butoxy}phenol as an Intermediate

 This compound was prepared in a manner analogous to that set forth in Step B of the present Example; by the treatment of 0.2 gram (0.00038 mole) of 1,3-dichloro-5-(phenylmethoxy)-2-{4-(trifluoromethyl)benzoxazol-6-yloxy]butoxy}benzene with hydrogen gas in the presence of 0.05 gram (catalyst) of 10% palladium on carbon in 50 mL of ethanol using a Parr hydrogenation apparatus. The yield of the subject compound was 0.15 gram.

Step G Synthesis of Compound 6

This compound was prepared in a manner analogous to that set forth in Step D of the present Example; by the reaction of 0.15 gram (0.00034 mole) of 3,5-dichloro-4-[4-[2-(trifluoromethyl)benzoxazol-6-yloxy]butoxy]phenol, 0.1 gram (0.00052 mole) of 1,1,1,3-tetrachloropropane, and 0.1 gram (0.00072 mole) of potassium carbonate in 8 mL of DMF. The reaction product was purified with column chromatography on silica gel using 1:3 and 1:1 mixtures of methylene chloride : hexane as eluants. The appropriate fractions were combined and concentrated under reduced pressure, yielding 0.06 gram of Compound 6. The NMR spectrum was consistent with the proposed structure.

Example 2

This example illustrates one protocol for the preparation of 5-(3,3-dichloroprop-2-enyloxy)-1,3-dichloro-2-[3-(methylbenzoxazol-6-yloxy)propoxy]benzene (Compound 2 in table below)

Step A Synthesis of 4-((hydroxyimino)methyl)benzene-1,3-diol as an Intermediate

A stirred solution of 2.0 grams (0.013 mole) of 1-(2,4-dihydroxyphenyl)ethan-1-one (commercially available) and 1.4 grams (0.019 mole) of hydroxylamine hydrochloride in 20 mL of water and 100 mL of ethanol was cooled to about 0 °C to 4 °C and 2.7 grams (0.068 mole) of sodium hydroxide was added. Upon completion of addition the reaction mixture was warmed to reflux where it stirred during a 30 minute period. After this time the reaction mixture was cooled to ambient temperature and 400 mL of aqueous 5% hydrochloric acid was added. The mixture was extracted with diethyl ether, and the extract was washed with water. The organic layer was dried with sodium sulfate, filtered, and the filtrate was concentrated under reduced pressure, yielding 1.5 grams of the subject compound.

Step B Synthesis of 2-methylbenzoxazol-6-ol as an Intermediate

A solution of 1.5 grams (0.009 mole) of 4-((hydroxyimino)methyl)benzene-1,3-diol in 5 mL of DMF and 15 mL of acetonitrile was stirred and 1.3 mL (0.014 mole) of phosphorus oxychloride was added portionwise. Upon completion of

addition the reaction mixture was stirred for an additional one hour. After this time the reaction mixture was stirred with ice and water that contained 3.0 grams of sodium acetate, and extracted with diethyl ether. The extract was washed with water, dried with sodium sulfate and filtered. The filtrate was concentrated under reduced pressure to a residue. The residue was purified with column chromatography on silica gel using mixtures of ethyl acetate and hexane, and finally 100% ethyl acetate, as eluants. The appropriate fractions were combined and concentrated under reduced pressure, yielding 0.75 gram of the subject compound. The NMR spectrum was consistent with the proposed structure.

10

Step C Synthesis of 3-[2,6-dichloro-4-(phenylmethoxy)phenoxy]propan-1-ol as an Intermediate

A stirred solution of 10.1 grams (0.038 mole) of 2,6-dichloro-4-(phenylmethoxy)phenol (known compound) and 8.0 grams (0.058 mole) of potassium carbonate in 150 mL of DMF was cooled to 0-4 °C and 3.7 mL (0.041 mole) of 3-bromopropan-1-ol was slowly added. Upon completion of addition the reaction mixture was allowed to warm to ambient temperature where it was stirred during an 18 hour period. After this time water was added to the reaction mixture, and the mixture was extracted with two 150 mL portions of diethyl ether. The combined extracts were dried with sodium sulfate, filtered, and the filtrate was concentrated under reduced pressure to yield 11.8 grams of residual solid. The NMR spectrum was consistent with the proposed structure.

Step D Synthesis of 3,5-dichloro-4-(3-hydroxypropoxy)phenol as an intermediate

This compound was prepared in a manner analogous to that of Step B of Example 1, by the treatment of 11.8 grams (0.036 mole) of 3-[2,6-dichloro-4-(phenylmethoxy)phenoxy]propan-1-ol with hydrogen gas in the presence of a catalytic amount of 10% palladium on carbon in ethanol using a Parr hydrogenation apparatus. Following the theoretical uptake of hydrogen, the reaction mixture was and filtered and concentrated under reduced pressure to a residue, yielding 8.0 grams of the subject compound.

Step E Synthesis of 3-[4-(3,3-dichloroprop-2-enyloxy)-2,6-dichlorophenoxy]propan-1-ol as an intermediate

This compound was prepared in a manner analogous to that of Step D of Example 1, by the reaction of 8.0 grams (0.034 mole) of 3,5-dichloro-4-(2-hydroxypropoxy)phenol, 10.1 grams (0.056 mole) of 1,1,1,3-tetrachloropropane and 10.8 grams (0.078 mole) of potassium carbonate in 100 mL of DMF. The reaction product was purified with column chromatography on silica gel using 1:2 methylene chloride:hexane as an eluant. The appropriate fractions were combined and concentrated under reduced pressure, yielding 9.1 grams of the subject compound. The NMR spectrum was consistent with the proposed structure.

Step F Synthesis of 1-[4-(3,3-dichloroprop-2-enyloxy)-2,6-dichlorophenoxy]-3-bromopropane as an intermediate

A stirred solution of 3.5 grams (0.010 mole) of 3-[4-(3,3-dichloroprop-2-enyloxy)-2,6-dichlorophenoxy]propan-1-ol and 3.3 grams (0.010 mole) of carbon tetrabromide in 50 mL of methylene chloride was cooled to 0-4 °C and 2.9 grams (0.011 mole) of triphenylphosphine was added portion-wise. Upon completion of addition the reaction mixture was allowed to warm to ambient temperature where it stirred during a 42 hour period. After this time the reaction mixture was concentrated under reduced pressure to a residue. The residue was purified with column chromatography on silica gel using 1:3 methylene chloride : hexane as an eluant. The appropriate fractions were combined and concentrated under reduced pressure, yielding 7.7 grams of the subject compound. The NMR spectrum was consistent with the proposed structure.

Step G Synthesis of Compound 2

This compound was prepared in a manner analogous to that of Step D of Example 1, by the reaction of 0.27 gram (0.00067 mole) of 1-[4-(3,3-dichloroprop-2-enyloxy)-2,6-dichlorophenoxy]-3-bromopropane, 0.1 gram (0.00067 mole) of 2-methylbenzoxazol-6-ol (prepared in Step B of the present Example) and 0.37 gram (0.0027 mole) of potassium carbonate in 2 mL of DMF. The reaction product was purified with column chromatography on silica gel using 5% methylene chloride in hexane, and finally 100% methylene chloride, as eluants. The appropriate fractions were combined and concentrated under reduced pressure, yielding Compound 2.

Example 3

This example illustrates one protocol for the preparation of 5-(3,3-dichloroprop-2-enyloxy)-1,3-dichloro-2-[5-(2-methylbenzothiazol-5-yloxy)pentyloxy]benzene
5 (Compound 12 in table below)

This compound was prepared in a manner analogous to that of Step D of Example 1, by the reaction of 0.26 gram (0.0006 mole) of 5-(3,3-dichloroprop-2-enyloxy)-2-(5-bromopentyloxy)-1,3-dichlorobenzene (prepared in a manner
10 analogous to Steps C through F of Example 2), 0.1 gram (0.0006 mole) of 2-methyl-5-benzothiazolol (known compound) and 0.17 gram (0.0012 mole) of potassium carbonate in 50 mL of DMF. The reaction product was purified with column chromatography on silica gel using 100% hexane, and finally 25% ethyl acetate in hexane, as eluants. The appropriate fractions were combined and concentrated
15 under reduced pressure, yielding 0.22 gram of Compound 12. The NMR spectrum was consistent with the proposed structure.

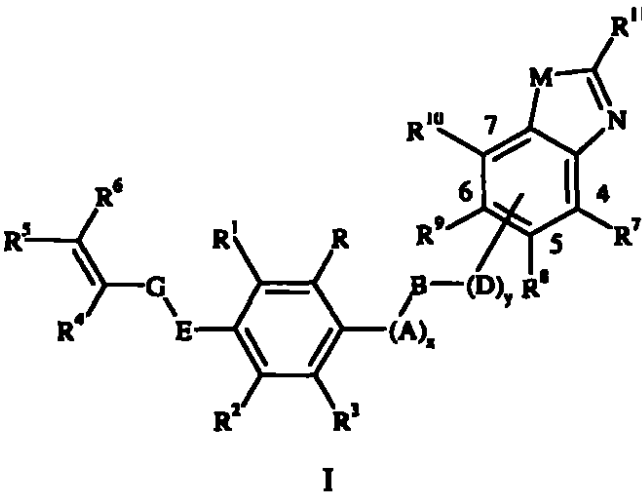
Example 4

This example illustrates one protocol for the preparation of 5-(3,3-dichloroprop-2-enyloxy)-1,3-dichloro-2-[3-[2-(trifluoromethyl)benzoxazol-6-yloxy]propoxy]benzene (Compound 3 in table below)
20

This compound was prepared in a manner analogous to that of Step D of Example 1, by the reaction of 0.41 gram (0.001 mole) of 1-[4-(3,3-dichloroprop-2-enyloxy)-2,6-dichlorophenoxy]-3-bromopropane (prepared in Steps C through F of
25 Example 2), 0.20 gram (0.001 mole) of 2-(trifluoromethyl)benzoxazol-6-ol (prepared in Steps A through C of Example 1) and 0.12 gram (0.0012 mole) of potassium carbonate in 10 mL of DMF. The reaction product was purified with column chromatography on silica gel using 1:2 hexane:methylene chloride as an
30 eluant. The appropriate fractions were combined and concentrated under reduced pressure, yielding 0.43 gram of Compound 3. The NMR spectrum was consistent with the proposed structure.

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

Table 1
Insecticidal (Dihalopropenyl)phenylalkyl Substituted Benzoxazole
and Benzothiazole Derivatives



where B is a bridging group of the formula:



where R¹, R², R⁴, R⁷, R⁸, R⁹, and R¹⁰ are hydrogen; R, R³, R⁵ and R⁶ are chloro; q, r, s, t, u, v and w are 0 or 1, where when q, r, s, t, u, v and w are 1, R¹⁶ through R²⁷, inclusively, are hydrogen; x and y are 1; A, D and E are O, and G is (CH₂)_n where n is 1; providing compounds as set forth below:

Cmpd. No.	Equal to 1	Equal to 0	Point of Attachment to Benzo-fused Ring	M	R ¹¹
1	q, r, s	t, u, v, w	5-position	O	CF ₃
2	q, r, s	t, u, v, w	6-position	O	CH ₃
3	q, r, s	t, u, v, w	6-position	O	CF ₃
4	q, r, s, u	t, v, w	5-position	O	CF ₃
5	q, r, s, u	t, v, w	6-position	O	CH ₃
6	q, r, s, u	t, v, w	6-position	O	CF ₃
7	q, r, s, u, v	t, w	5-position	O	CF ₃
8	q, r, s, u, v	t, w	6-position	O	CF ₃
9	q, r, s	t, u, v, w	6-position	S	CH ₃
10	q, r, s, u	t, v, w	5-position	S	CH ₃
11	q, r, s, u	t, v, w	6-position	S	CH ₃
12	q, r, s, u, v	t, w	5-position	S	CH ₃

Cmpd. No.	Equal to 1	Equal to 0	Point of Attchment to Benzo-fused Ring	M	R ^{II}
13	^v q, r, s, u, _v	t, w	6-position	S	CH ₃

The following table sets forth physical characterizing data for certain compounds of formula I of the present invention. The test compounds of formula I are identified by numbers that correspond to those in Table 1:

Table 2
Insecticidal (Dihalopropenyl)phenylalkyl Substituted Benzoxazole
and Benzothiazole Derivatives; Compound Characterization

10

Characterizing Data					
Cmpd. No.	Emperical Formulae	Physical State	Cmpd. No.	Emperical Formulae	Physical State
1	C ₂₀ H ₁₄ Cl ₄ F ₃ NO ₄	Oil	2	C ₂₀ H ₁₇ Cl ₄ NO ₄	Oil
3	C ₂₀ H ₁₄ Cl ₄ F ₃ NO ₄	Colorless Oil	4	C ₂₁ H ₁₆ Cl ₄ F ₃ NO ₄	Oil
5	C ₂₁ H ₁₉ Cl ₄ NO ₄	Oil	6	C ₂₁ H ₁₆ Cl ₄ F ₃ NO ₄	Liquid/Oil
7	C ₂₂ H ₁₈ Cl ₄ F ₃ NO ₄	Solid	8	C ₂₂ H ₁₈ Cl ₄ F ₃ NO ₄	Colorless Oil
9	C ₂₀ H ₁₇ Cl ₄ NO ₃ S	Oil	10	C ₂₁ H ₁₉ Cl ₄ NO ₃ S	Solid (mp 70-72°C)
11	C ₂₁ H ₁₉ Cl ₄ NO ₃ S	Solid(mp 100-02°C)	12	C ₂₂ H ₂₁ Cl ₄ NO ₃ S	Solid(mp 57-60°C)
13	C ₂₂ H ₂₁ Cl ₄ NO ₃ S	Oil			

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

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

For a determination of insecticidal activity, solutions of the candidate insecticides were prepared for testing using a Packard 204DT Multiprobe[®] Robotic System (Packard Instrument Company, 800 Research Parkway, Meriden, CT

06450), in which the robot first diluted a standard 50 millimolar DMSO solution of candidate insecticide with a 1:1 water/acetone solution (V/V) in a ratio of 1:7 stock solution to water/acetone. The robot subsequently pipetted 40 microliters of the so-prepared solution onto the surface of the diet in each of three wells in the 24 multi-well plate. The process was repeated with solutions of seven other candidate insecticides. Once treated, the contents of the multi-well plate were allowed to dry, leaving 0.25 millimoles of candidate insecticide on the surface of the diet, or a concentration of 0.25 millimolar. Appropriate untreated controls containing only DMSO on the diet surface were also included in this test.

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

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

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

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

Table 3
Insecticidal Activity of Certain (Dihalopropenyl)phenylalkyl Substituted
Benzoxazole
and Benzothiazole Derivatives When Applied to the Surface of the Diet of Tobacco
Budworm (*Heliothis virescens* [Fabricius])

Cmpd. No.	Percent Mortality	Percent Growth Inhibition	Cmpd. No.	Percent Mortality	Percent Growth Inhibition
1	100	100	2	100	100
3	100	100	4	100	100
5	100	100	6	100	100
7	100	100	8	100	100
9	100	100	10	100	100
11	100	100	12	100	100
13	100	100			

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

As set forth in Table 3, all of the compounds of the present invention tested provided 100% mortality and 100% growth inhibition of the tobacco budworm.

Certain compounds of formula I were tested against tobacco budworm on plant foliage. The foliar treated test against tobacco budworm were conducted in the following manner:

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

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

25°C, 50% relative humidity and photo-period of 12 hours light and 12 hours dark. At the end of the 96 hour exposure period the cups were opened, and the numbers of dead, moribund, and live insects were counted. Using the insect counts, the efficacy of the test compound was expressed in percent control. Percent control is derived from the total number of dead insects (TD) plus the total number of moribund insects (TM) as compared to the total number of insects (TI) in the test:

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

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

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

Table 4
Activity Against Tobacco Budworm on Foliage

Cmpd. No.	Point of Attachment to Benzo-fused Ring	R ¹¹	Percent Control of Tobacco Budworm in a Foliar Test	
			30 ppm	10 ppm
1	5-position	CF ₃	95	31
2	6-position	CH ₃	25	25
3	6-position	CF ₃	100	100
4	5-position	CF ₃	55	15
5	6-position	CH ₃	--	40
6	6-position	CF ₃	95	70
7	5-position	CF ₃	100	10
8	6-position	CF ₃	95	55
9	6-position	CH ₃	--	10
10	5-position	CH ₃	--	5
12	5-position	CH ₃	--	15

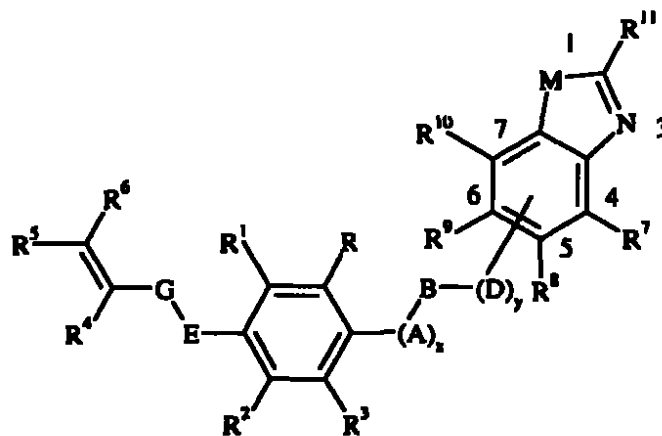
As set forth in Table 4, those compounds in which the substituent R¹¹ is trifluoromethyl (compounds 1, 3, 4, and 6-8) and methyl (compounds 2, 5, 9, 10 and

12) are active in controlling tobacco budworm. In this test, those compounds where R¹¹ is trifluoromethyl are somewhat more active than those compounds where R¹¹ is methyl. In addition, those compounds where R¹¹ is trifluoromethyl and the benzo-fused ring is attached to the rest of the molecule at the 6-position are somewhat more
5 active than the corresponding compounds where the benzo-fused ring is attached at the 5-position, especially at the lower 10 ppm rate of application.

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

What is claimed is:

1. A compound of formula I:



I

wherein

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

where

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

- K is selected from hydrogen, (C₁-C₃)alkyl, halo(C₁-C₃)alkyl, (C₁-C₃)alkoxy, (C₁-C₃)alkylamino and di(C₁-C₃)alkylamino;
- Q is selected from O, S, and NR¹⁴, where R¹⁴ is as previously described;
- R¹² and R¹³ are independently selected from hydrogen, (C₁-C₄)alkyl and halo(C₁-C₄)alkyl, and R¹² and R¹³ may be taken together with -T(CHR¹⁴)_m-, where m is an integer of 2 to 4; T is selected from O, S, and NR¹⁴, where R¹⁴ is as previously described;
- R¹ and R² are independently selected from hydrogen, halogen and (C₁-C₃)alkyl;
- R⁴ is hydrogen;
- R⁵ and R⁶ are independently selected from halogen;
- E is selected from CH₂, O, S and NR¹⁵ where R¹⁵ is selected from hydrogen, (C₁-C₃)alkyl, (C₁-C₃)alkoxy(C₁-C₃)alkyl, aryl(C₁-C₃)alkyl, (C₂-C₄)alkenyl(C₁-C₃)alkyl, halo(C₂-C₄)alkenyl(C₁-C₃)alkyl, di(C₁-C₃)alkylphosphonate, formyl, (C₁-C₃)alkylcarbonyl, halo(C₁-C₃)alkylcarbonyl, (C₁-C₃)alkoxy(C₁-C₃)alkylcarbonyl, arylcarbonyl and (C₁-C₃)alkylsulfonyl;
- G is selected from O, S, CH₂O* and (CH₂)_n where the asterisk denotes attachment to E, and n is an integer selected from 1, 2 and 3, provided that E and G are not simultaneously O or S,
- x is an integer selected from 0 or 1;
and when x is 1,
- A is selected from O, S(O)_p and -NR¹⁵, where p is an integer selected from 0, 1 and 2, and R¹⁵ is as previously described;
- B is a bridging group,
* -(CR¹⁶R¹⁷)_q-(CR¹⁸R¹⁹)_r-(CR²⁰R²¹)_s-L_t-(CR²²R²³)_u-(CR²⁴R²⁵)_v-(CR²⁶R²⁷)_w-,
where
the asterisk denotes attachment at A; q, r, s, u, v and w are integers independently selected from 0, 1 and 2;
and
when q, r, s, u, v or w are 1 or 2,
R¹⁶ through R²⁷, inclusively, are independently selected from hydrogen, (C₁-C₃)alkyl, halo(C₁-C₃)alkyl, (C₁-C₃)alkoxy(C₁-C₃)alkyl, and (C₃-C₆)cycloalkyl;
t is an integer selected from 0 or 1; and

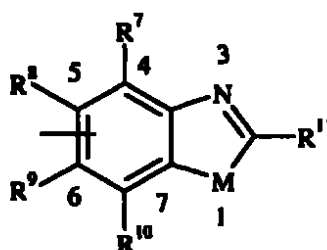
when t is 1,

L is selected from $\text{CH}=\text{CH}$; O, $\text{S}(\text{O})_p$; $\text{OS}(\text{O})_2$, $\text{S}(\text{O})_2\text{O}$, NR^{28} ; $\text{N}(\text{oxide})\text{R}^{28}$; $\text{NR}^{28}\text{SO}_2$; $\text{NR}^{28}\text{C}(=\text{O})\text{NR}^{29}$; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$; $\text{C}(=\text{O})$, $\text{OC}(=\text{O})$, $\text{NHC}(=\text{O})$; $\text{ON}=\text{CH}$; $\text{HC}=\text{NO}$; $\text{C}(=\text{O})\text{O}$; $\text{C}(=\text{O})\text{NH}$; $\text{C}(=\text{NOR}^{14})$ and $[\text{CR}^{30}\text{R}^{31}]_z$, where p is as previously described, R^{28} and R^{29} are independently selected from hydrogen, $(\text{C}_1\text{-C}_3)\text{alkyl}$, $(\text{C}_1\text{-C}_3)\text{alkylsulfonyl}$, $(\text{C}_1\text{-C}_3)\text{alkylcarbonyl}$, $(\text{C}_2\text{-C}_5)\text{alkenyl}$, and $(\text{C}_2\text{-C}_5)\text{alkynyl}$; z is an integer selected from 1 or 2; and R^{30} and R^{31} are independently selected from hydrogen and $(\text{C}_1\text{-C}_3)\text{alkyl}$;

-y is an integer selected from 0 or 1;

and when y is 1,

-D is selected from O; $\text{S}(\text{O})_p$; and NR^{15} , where p and R^{15} are as previously described, wherein D is attached to the benzo-fused ring moiety set forth in formula I at any one of the positions designated 4-, 5-, 6- or 7-:



R^7 , R^8 , R^9 and R^{10} are independently selected from hydrogen, halogen, $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{alkyl}$, $(\text{C}_3\text{-C}_6)\text{cycloalkyl}$, $(\text{C}_2\text{-C}_5)\text{alkenyl}$, $(\text{C}_2\text{-C}_5)\text{alkynyl}$, $\text{halo}(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{alkyl}$, $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{alkoxy}$, $\text{halo}(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{alkoxy}$, $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{alkylthio}$, $\text{halo}(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{alkylthio}$, $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{alkylsulfonyl}$, $\text{halo}(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{alkylsulfonyl}$, cyano, nitro, aryl, alkylcarbonylamino, arylcarbonylamino, and $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{alkoxycarbonylamino}$;

R^{11} is selected from hydrogen, halogen, hydroxyl, cyano, $(\text{C}_1\text{-C}_6)\text{alkyl}$, $(\text{C}_1\text{-C}_6)\text{alkoxy}$, $\text{halo}(\text{C}_1\text{-C}_6)\text{alkyl}$, $\text{halo}(\text{C}_1\text{-C}_6)\text{alkoxy}$, $(\text{C}_2\text{-C}_6)\text{alkenyl}$, $(\text{C}_2\text{-C}_6)\text{alkynyl}$, $(\text{C}_1\text{-C}_6)\text{cycloalkyl}$, amino, $(\text{C}_1\text{-C}_6)\text{alkylamino}$, $\text{di}(\text{C}_1\text{-C}_6)\text{alkylamino}$, $(\text{C}_1\text{-C}_6)\text{alkylthio}$, aryl, arylthio, $\text{tri}(\text{C}_1\text{-C}_6)\text{alkylsilyl}$, SF_5 , $\text{C}(=\text{O})\text{NR}^{14}$ and NOR^{14} where R^{14} is as previously described;

-M is O or S;

and
agriculturally acceptable salts thereof.

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

R¹, R², and R⁴ are hydrogen;

R⁵ and R⁶ are independently selected from chlorine, bromine, and fluorine;

E is O;

G is (CH₂)_n, where n is 1;

x is 1, and A is O;

and

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

t is 0 or 1,

and

when t is 1,

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

y is 1,

and

D is selected from O; S(O)_p; and NR¹⁵, where p is 0, and R¹⁵ is selected from hydrogen, (C₁-C₃)alkyl, aryl(C₁-C₃)alkyl, (C₂-C₄)alkenyl(C₁-C₃)alkyl, and halo(C₂-C₄)alkenyl(C₁-C₃)alkyl, wherein D is attached to the benzo-fused moiety set forth in formula I at the position designated 5 or 6;

R⁷, R⁸, R⁹ and R¹⁰ are independently selected from hydrogen, halogen, halo(C₁-C₄)alkyl and nitro;

and

R¹¹ is selected from (C₁-C₄)alkyl and halo(C₁-C₄)alkyl;

3. A compound of claim 2, wherein R and R³ are independently selected from chlorine and methyl;

R⁵ and R⁶ are independently selected from chlorine and bromine;

q, r, s, u, v and w are 1 or 2, provided that the sum of q, r, s, u, v and w is at least 2 and at most 6;

t is 0;

D is O, wherein D is attached to the benzo-fused moiety set forth in formula I at the position designated as 5 or 6;

R⁷, R⁸, R⁹ and R¹⁰ are hydrogen; and

R¹¹ is methyl or trifluoromethyl.

4. A compound of claim 3, wherein R, R³, R⁵ and R⁶ are each chlorine; q, r and s are 1; u and v are 0 or 1; w is 0; M is O and R¹¹ is trifluoromethyl.

5. A compound of claim 3, wherein R, R³, R⁵ and R⁶ are each chlorine; q, r and s are 1; u and v are 0 or 1; w is 0; M is S and R¹¹ is methyl.

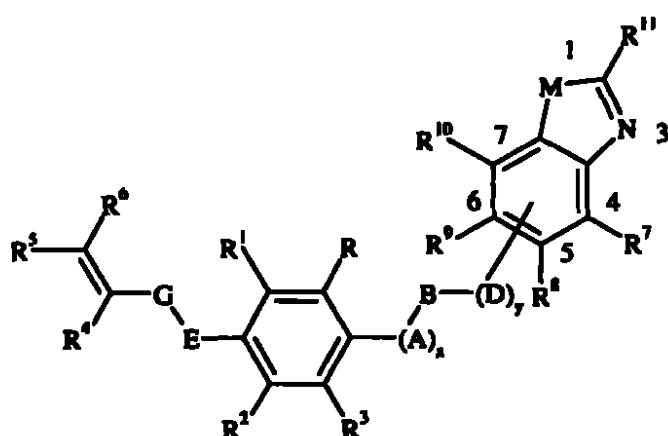
6. A composition comprising an insecticidally effective amount of a compound of claim 1 in admixture with at least one agriculturally acceptable extender or adjuvant.

7. The insecticidal composition of claim 6, further comprising one or more second compounds selected from the group consisting of pesticides, plant growth regulators, fertilizers and soil conditioners.

8. A method of controlling insects, comprising applying an insecticidally effective amount of a composition of claim 6 to a locus where insects are present or are expected to be present.

9. A method of controlling insects, comprising applying an insecticidally effective amount of a composition of claim 7 to a locus where insects are present or are expected to be present.

10. A compound of formula I:



I

wherein

-R and R³ are independently selected from hydrogen, halogen or (C₁-C₃)alkyl;

-R¹ and R² are hydrogen;

-E is O; G is (CH₂)_n where n is 1;

-R⁴ is hydrogen;

-R⁵ and R⁶ are independently selected from halogen;

-x is 1 and A is O;

-B is a bridging group



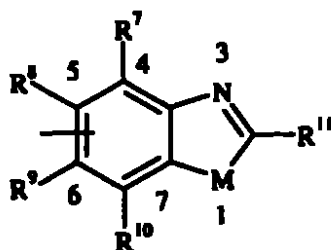
where

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

and

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

-y is 1, and D is O, and wherein D is attached to the benzo-fused ring moiety set forth in formula I at either one of the positions designated 5- or 6-:



-R⁷, R⁸, R⁹ and R¹⁰ are independently selected from hydrogen, halogen or (C₁-C₄)alkyl;

-R¹¹ is selected from (C₁-C₃)alkyl and halo(C₁-C₃)alkyl; and
M is O or S

11. A compound of claim 10, wherein R and R³ are independently selected from chlorine and methyl;

R⁵ and R⁶ are independently selected from chlorine and bromine;

q, r, s, u, v and w are 0, 1 or 2, provided that the sum of q, r, s, u, v and w is at least 2 and at most 6;

R⁷, R⁸, R⁹ and R¹⁰ are hydrogen; and

R¹¹ is methyl or trifluoromethyl.

12. A compound of claim 11, wherein R, R³, R⁵ and R⁶ are each chlorine; q, r and s are 1; u and v are 0 or 1; w is 0; M is O and R¹¹ is trifluoromethyl.

13. A compound of claim 11, wherein R, R³, R⁵ and R⁶ are each chlorine; q, r and s are 1; u and v are 0 or 1; w is 0; M is S and R¹¹ is methyl.

TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES**PCT****NOTIFICACIÓN REFERIDA A LA REMISIÓN DE COPIA DE SOLICITUD DE
PATENTE INTERNACIONAL PUBLICADA O REPUBLICADA**

De la OFICINA INTERNACIONAL

Para: SHEEHAN, John M. FMC Corporation 1735 Market Street,
Philadelphia, PA 19103. ESTADOS UNIDOS

Fecha de remisión (día/mes/año): 18 de noviembre de 2004 (18-
11-2004)

Referencia de archivo del Solicitante o del agente: 60313-PCT3
NOTIFICACIÓN IMPORTANTE

Solicitud Internacional N° PCT/US2004/013014

Fecha de Presentación internacional (día/mes/año): 28 de abril
de 2004 (28-04-2004)

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

Solicitante: FMC CORPORATION et al

La Oficina Internacional remite adjunto a la presente los
siguientes documentos:

[x] Copia de la solicitud de patente internacional publicada
por la Oficina Internacional el 18 de noviembre de 2004 (18-
11-2004) con el N° WO 2004/099105

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

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

La Oficina Internacional de la WIPO

34, chemin des Colombettes, 1211 Geneva 20, Suiza

Fax 41-22-740-1435

Funcionario Autorizado: Atina Nickitas-Etienne. Fax 41-22-338-8995

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

(19) ORGANIZACIÓN MUNDIAL DE LA PROPIEDAD INTELECTUAL

Oficina Internacional

WIPO - OMPI

PCT

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

(10) Publicación Internacional Número: WO 2004/099105 A2

(51) Clasificación Internacional de Patentes⁷: C05G

(21) Solicitud Internacional Número: PCT/US2004/013014

(22) Fecha de Presentación Internacional: 28 de abril de 2004
(28-04-2004)

(25) Idioma de Presentación: inglés

(26) Idioma de Publicación: inglés

(30) Datos de la Prioridad:

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

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

(72) Inventores; y

(75) Inventores/Solicitantes (exclusivamente para Estados Unidos): THEODORIDIS, George [Estados Unidos/Estados Unidos]; 45 Monroe Lane, Princeton, NJ 08540 (Estados Unidos). BARRON, Edward J. [Estados Unidos/Estados Unidos], 3292 Nottingham Way, Trenton, NJ 08619 (Estados Unidos). SUAREZ, Dominic P. [Estados Unidos/Estados Unidos]; 1585 Ginko Lane, Yardley, PA 19067 (Estados Unidos). ZHANG, Larry Y. [Estados Unidos/Estados Unidos], 26 Terrier Place, Kendall Park, NJ 08824 (Estados Unidos). DING, Ping [CN/Estados Unidos], 110 Fountayne Lane, Lawrenceville, NJ 08648 (Estados Unidos). LYGA, John W. [Estados Unidos/Estados Unidos], 105 Old Madisonville Road, Basking Ridge, NJ 07920 (Estados Unidos). WHITESIDE, Matthew P. [Estados Unidos/Estados Unidos], 1 Makefield Road B-48, Morrisville, PA 19067 (Estados Unidos).

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

(81) Estados Designados (excepto que se indique de otro modo para todos los tipos de protecciones nacionales existentes):
AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP,
KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,

MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

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

Publicado:

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

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

(54) Título: DERIVADOS DE BENZOXAZOL Y BENZOTIAZOL PESTICIDAS SUSTITUIDOS CON (DIHALOPROPENIL) FENILALQUILO

(57) Resumen:

Determinados derivados de benzoxazol y benzotiazol sustituidos con (dihalopropenil)fenilalquilo novedosos tienen una actividad insecticida inesperada. Estos compuestos están representados por la fórmula (I): en donde R a R¹¹, inclusive, x, A, B, y, D, E y G se describen por completo en la presente. Los compuestos preferidos de la presente invención son aquellos en los que el resto del anillo benzocondensado está unido con el resto de la molécula en las posiciones designadas como (5) o (6) y en donde R¹¹ es alquilo C₁-C₃ o haloalquilo C₁-C₃. Además, también se divulgan las composiciones que comprenden una cantidad de eficacia insecticida de al menos un compuesto de la fórmula (I) y, opcionalmente, una cantidad efectiva de al menos uno de los segundos compuestos, con al menos un portador compatible desde un punto de vista insecticida; junto con métodos de control de insectos, que comprenden la aplicación de dichas composiciones a un sitio en donde los insectos están presentes o se espera que estén presentes.

DERIVADOS DE BENZOXAZOL Y BENZOTIAZOL PESTICIDAS 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 benzoxazol y benzotiazol 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 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 los insectos y ácaros que de otro modo pueden causar daño significativo a cultivos tales como trigo, maíz, poroto de soja, papa y

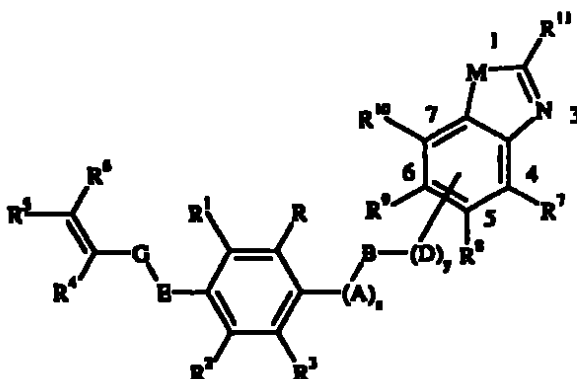
algodón, para nombrar sólo unos pocos. Para la protección de las cosechas, se buscan insecticidas y acaricidas capaces de controlar los insectos y ácaros sin dañar el cultivo, y que no tengan efectos deletéreos sobre los mamíferos y otros organismos vivos.

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).

No hay ninguna descripción ni sugerencia en la patente antes mencionada de las estructuras y la actividad pesticida de los compuestos de la presente invención.

SÍNTESIS DE LA INVENCION

De acuerdo con la presente invención, ahora se halló que determinados derivados nuevos de benzoxazol y benzotiazol sustituidos con (dihalopropenil)fenilalquilo son sorprendentemente activos en el control de insectos y ácaros cuando se usan en las composiciones insecticidas y acaricidas y los métodos de esta invención. Los nuevos derivados de benzoxazol y benzotiazol sustituidos con (dihalopropenil)fenilalquilo están representados por la siguiente fórmula general I:



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), alcoxí (C₁-C₄), alcoxí (C₁-C₄)alquilo (C₁-C₄), cicloalquilo (C₃-C₆), alqueno (C₂-C₅), alquinilo (C₂-C₅), ciano, nitro y arilo; en donde

J está seleccionado de O, S, NR¹⁴ y NOR¹⁴, en donde R¹⁴ es hidrógeno, alquilo (C₁-C₄), haloalquilo (C₁-C₄), arilo y arilalquilo (C₁-C₄);

K está seleccionado de hidrógeno, alquilo (C₁-C₃), haloalquilo (C₁-C₃), alcoxí (C₁-C₃), alquilamino (C₁-C₃) y dialquilamino (C₁-C₃);

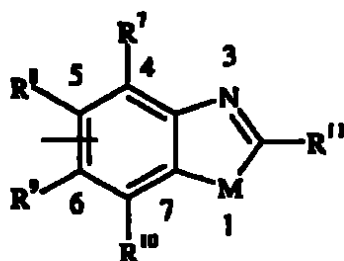
- Q está seleccionado de O, S y NR^{14} , en donde R^{14} es como se describió con anterioridad;
- R^{12} y R^{13} están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_4$) y haloalquilo ($\text{C}_1\text{-C}_4$), y R^{12} y R^{13} pueden tomarse junto con $-\text{T}(\text{CHR}^{14})_m-$, 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;
- $-\text{R}^5$ y R^6 están seleccionados, de modo independiente, de halógeno;
- E está seleccionado de CH_2 , O, S y NR^{15} , en donde R^{15} está seleccionado de hidrógeno, alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_3$), alcoxi ($\text{C}_1\text{-C}_3$)-alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_3$), arilalquilo ($\text{C}_1\text{-C}_3$), alquenil ($\text{C}_2\text{-C}_4$)-alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_3$), haloalquenil ($\text{C}_2\text{-C}_4$)-alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_3$), dialquil ($\text{C}_1\text{-C}_3$)-fosfonato, formilo, alquilcarbonilo ($\text{C}_1\text{-C}_3$), haloalquilcarbonilo ($\text{C}_1\text{-C}_3$), alcoxi ($\text{C}_1\text{-C}_3$)-alquilcarbonilo ($\text{C}_1\text{-C}_3$), arilcarbonilo y alquilsulfonilo ($\text{C}_1\text{-C}_3$);
- G está seleccionado de O, S, CH_2O^* y $(\text{CH}_2)_n$, 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 0, 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-(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(=NOR¹⁴) y [CR³⁰R³¹]₂, en donde p es como se describió con anterioridad, R²⁸ y R²⁹ están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, alquilo (C₁-C₃), alquilsulfonilo (C₁-C₃), alquilcarbonilo (C₁-C₃), alquenilo (C₂-C₃) y alquinilo

(C₂-C₅); z es un número entero seleccionado de 1 ó 2;
y R³⁰ y R³¹ están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno y alquilo (C₁-C₃);

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

-D está seleccionado de 0; S(O)_p; y NR¹⁵, en donde p y R¹⁵ 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 4-, 5-, 6- o 7- designadas:



-R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ 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;

-R¹¹ está seleccionado de hidrógeno, halógeno, hidroxilo, ciano, alquilo (C₁-C₆), alcoxi (C₁-C₆), haloalquilo

(C₁-C₆), haloalcoxi (C₁-C₆), alquenilo (C₂-C₆), alquinilo (C₂-C₆), cicloalquilo (C₁-C₆), amino, alquilamino (C₁-C₆), dialquilamino (C₁-C₆), alquiltio (C₁-C₆), arilo, ariltio, trialquil (C₁-C₆)sililo, SF₅, C(=O)NR¹⁴ y NOR¹⁴, en donde R¹⁴ es como se describió con anterioridad;

-M es O o S;

y sus sales aceptables en agricultura.

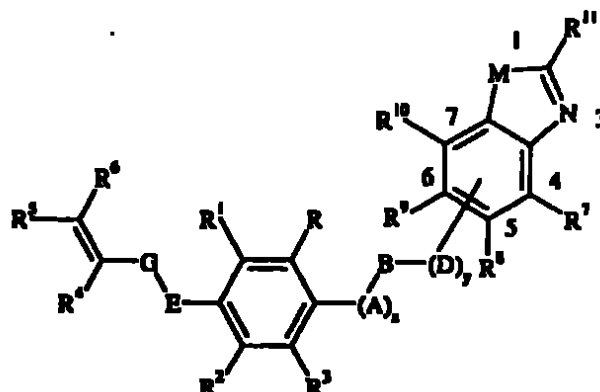
La presente invención también incluye composiciones que contienen una cantidad de eficacia insecticida de al menos un compuesto de la fórmula I, y opcionalmente, una cantidad efectiva de al menos un segundo compuesto, con al menos un portador compatible desde un punto de vista insecticida.

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 benzoxazol y benzotiazol 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, hidroxil, alquilo (C₁-C₃), cicloalquilo (C₃-C₆), alquenilo (C₂-C₅), alquinilo (C₂-C₅), haloalquilo (C₁-C₃), alcoxi (C₁-C₃), haloalcoxi (C₁-C₃), alquiltio (C₁-C₃), haloalquiltio (C₁-C₃), alquilsulfonilo (C₁-C₃), haloalquilsulfonilo (C₁-C₃), ciano, nitro; amino opcionalmente sustituido, en donde el sustituyente opcional se selecciona de alquilo (C₁-C₄), alquilcarbonilo (C₁-C₃) y alcoxycarbonilo (C₁-C₃); 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), alcoxi (C_1-C_4)alquilo (C_1-C_4), cicloalquilo (C_3-C_6), alquenilo (C_2-C_5), alquinilo (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);

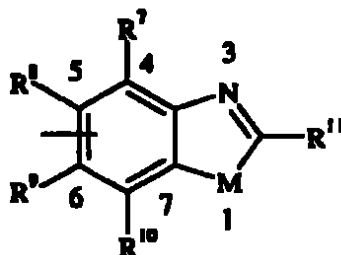
Q está seleccionado de O, S y NR^{14} , en donde R^{14} es como se describió con anterioridad;

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 y R⁶ están seleccionados, de modo independiente, de halógeno;
 - E está seleccionado de CH₂, O, S y NR¹⁵, en donde R¹⁵ está seleccionado de hidrógeno, alquilo (C₁-C₃), alcoxi (C₁-C₃)-alquilo (C₁-C₃), arilalquilo (C₁-C₃), alquenil (C₂-C₄)-alquilo (C₁-C₃), haloalquenil (C₂-C₄)-alquilo (C₁-C₃), dialquil (C₁-C₃)-fosfonato, formilo, alquilcarbonilo (C₁-C₃), haloalquilcarbonilo (C₁-C₃), alcoxi (C₁-C₃)-alquilcarbonilo (C₁-C₃), arilcarbonilo y alquilsulfonilo (C₁-C₃);
 - G está seleccionado de O, S, CH₂O* y (CH₂)_n, en donde el asterisco denota la unión con E, y n es un número entero seleccionado de 1, 2 y 3, con la condición de que E y G no sean simultáneamente O o S,
 - x es un número entero seleccionado de 0 ó 1;
y cuando x es 1,
 - A está seleccionado de O, S(O)_p y -NR¹⁵, en donde p es un número entero seleccionado de 0, 1 y 2, y R¹⁵ es como se describió con anterioridad;
 - B es un grupo de puente,
- * (CR¹⁶R¹⁷)_q-(CR¹⁸R¹⁹)_r-(CR²⁰R²¹)_s-(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 4-, 5-, 6- o 7- designadas:



$-R^7$, R^8 , R^9 y R^{10} 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 (C_1-C_4), alquilsulfonilo (C_1-C_4), haloalquilsulfonilo (C_1-C_4), ciano, nitro, arilo, alquilcarbonilamino, arilcarbonilamino y alcoxi (C_1-C_4)carbonilamino;

$-R^{11}$ está seleccionado de hidrógeno, halógeno, hidroxilo, ciano, alquilo (C_1-C_6), alcoxi (C_1-C_6), haloalquilo (C_1-C_6), haloalcoxi (C_1-C_6), alquenilo (C_2-C_6), alquinilo (C_2-C_6), cicloalquilo (C_1-C_6), amino, alquilamino (C_1-C_6), dialquilamino (C_1-C_6), alquiltio (C_1-C_6), arilo, ariltio, trialquil (C_1-C_6)sililo, SF_5 , $C(=O)NR^{14}$ y NOR^{14} , en donde R^{14} es como se describió con anterioridad;

$-M$ es O o S;

y sus sales aceptables en agricultura.

Derivados de benzoxazol y benzotiazol sustituidos con (dihalopropenil)fenilalquilo preferidos del grupo establecido con anterioridad son aquellos en donde

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

-R¹, R² y R⁴ son hidrógeno;

R⁵ y R⁶ 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);

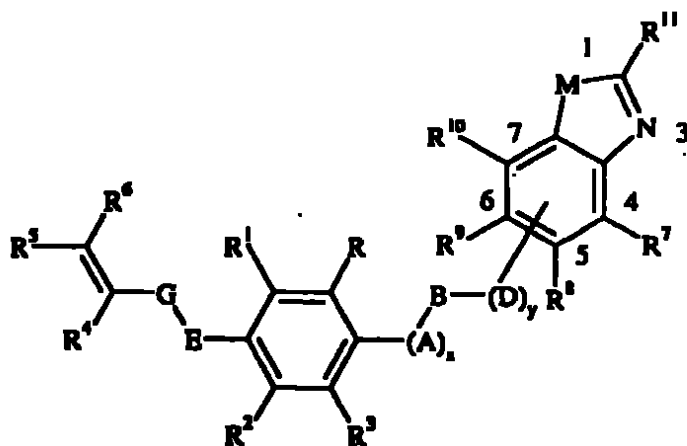
-R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, halógeno, haloalquilo (C₁-C₄) y nitro;

y

-R¹¹ está seleccionado de alquilo (C₁-C₄) y haloalquilo (C₁-C₄);

Derivados de benzoxazol y benzotiazol sustituidos con (dihalopropenil)fenilalquilo de mayor preferencia del grupo establecido con anterioridad son aquellos, en donde R y R³ están seleccionados, de modo independiente, de cloro y metilo; R⁵ y R⁶ están seleccionados, de modo independiente, de cloro y bromo; q, r, s, u, v y w son 1 ó 2, con la condición de que la suma de q, r, s, u, v y w sea al menos de 2 y a lo sumo de 6; t es 0; D es O, en donde D está unido al resto benzocondensado representado en la fórmula I en la posición designada 5 ó 6; R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ son hidrógeno; y R¹¹ es metilo o trifluorometilo. Se prefieren aún más aquellos en donde i) R, R³, R⁵ y R⁶ son cada uno cloro; q, r y s son 1; u y v son 0 ó 1; w es 0; M es O y R¹¹ es trifluorometilo; y ii) R, R³, R⁵ y R⁶ son cada uno cloro; q, r y s son 1; u y v son 0 ó 1; w es 0; M es S y R¹¹ es metilo.

Más específicamente, los derivados de benzoxazol y benzotiazol sustituidos con (dihalopropenil)fenilalquilo insecticidas y acaricidas nuevos y útiles de la fórmula I son como se indican a continuación:



I

en donde

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

-R¹ y R² son hidrógeno;

-E es O; G es (CH₂)_n, en donde n es 1;

-R⁴ es hidrógeno;

-R⁵ y R⁶ están seleccionados, de modo independiente, de halógeno;

-x es 1 y A es O;

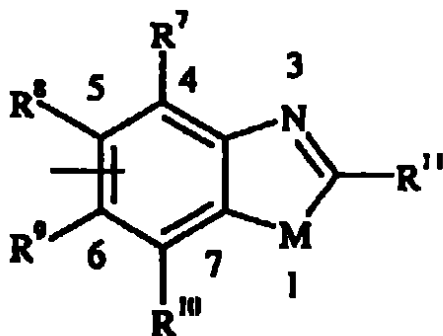
-B es un grupo puente

* (CR¹⁶R¹⁷)_q-(CR¹⁸R¹⁹)_r-(CR²⁰R²¹)_s-(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 t es 0;

y

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

-y es 1, y D es O, y, en donde D está unido al resto del anillo benzocondensado representado en la fórmula I en cualquiera de las posiciones 5- o 6- designadas:



- R^7 , R^8 , R^9 y R^{10} están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, halógeno o alquilo (C_1-C_4); y

- R^{11} está seleccionado de alquilo (C_1-C_3) y haloalquilo (C_1-C_3).

Se prefieren entre los derivados más específicos de benzoxazol y benzotiazol sustituidos con (dihalopropenil)fenilalquilo aquellos en donde R y R^3 están seleccionados, de modo independiente, de cloro y metilo; R^5 y R^6 están seleccionados, de modo independiente, de cloro y bromo; q, r, s, u, v y w son 1 ó 2, con la condición de que la suma de q, r, s, u, v y w sea al menos de 2 y a lo sumo de 6; R^7 , R^8 , R^9 y R^{10} son hidrógeno; y R^{11} es metilo o trifluorometilo. Se prefieren aún más aquellos en donde i) R, R^3 , R^5 y R^6 son cada uno cloro; q, r y s son 1; u y v son 0 ó 1; w es 0; M es O y R^{11} es trifluorometilo; y ii), en donde R,

R^3 , R^5 y R^6 son cada uno cloro; q, r y s son 1; u y v son 0 ó 1; w es 0; M es S y R^{11} es metilo.

Los compuestos de máxima preferencia son aquellos en los que (a) el grupo ligador $(A)_x-B-(D)_y-$ es $O(CH_2)_nO-$, en donde n es igual a 2 a 6, (b) el grupo ligador está unido con el anillo benzo del benzoxazol o benzotiazol en cualquiera de las posiciones 5 ó 6 en ese anillo y (c) R^{11} es CH_3 o CF_3 . De éstos, se prefieren en especial los compuestos en donde (a) M es O, (b) el ligador está unido en la posición 6, (c) n es 3 a 5 y (d) R^{11} es CF_3 .

Además, en ciertos casos, los compuestos de la presente invención pueden poseer centros asimétricos, que pueden dar origen a enantiomorfos y diastereoisómeros ópticos. Los compuestos pueden existir en dos o más formas, es decir, son polimorfos que tienen significativas diferencias en sus propiedades físicas y químicas. Los compuestos de la presente invención también pueden existir como tautómeros, en los cuales la migración de un átomo de hidrógeno dentro de la molécula da por resultado dos o más estructuras en equilibrio. Los compuestos de la presente también pueden contener restos ácidos o básicos, que pueden permitir la formación de sales aceptables en agricultura o complejos metálicos aceptables en agricultura.

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

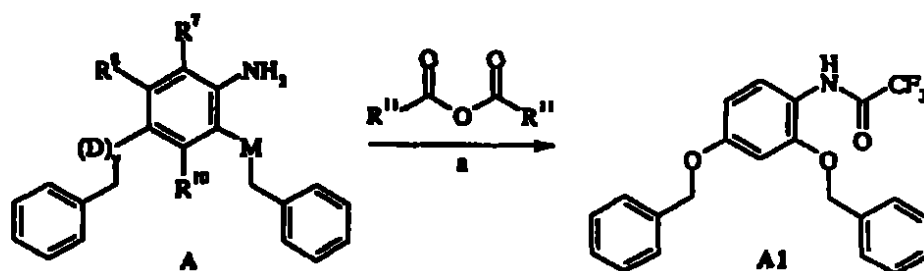
tamaño, incluyen cadenas lineales o ramificadas de al menos uno o dos átomos de carbono, como sea adecuado para el sustituyente, y de preferencia hasta 12 átomos de carbono, con mayor preferencia hasta diez átomos de carbono, con máxima preferencia de hasta siete átomos de carbono. Los términos "alquenilo" 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 "DBU" se refiere a 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno. El término "DEAD" se refiere a dietilazodicarboxilato. 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 y R⁶, puedan ser iguales o puedan ser diferentes dentro del grupo en el que se hace la selección.

Los derivados de benzoxazol y benzotiazol sustituidos con (dihalopropenil)fenilalquilo de la fórmula I se pueden sintetizar por los métodos individualmente conocidos por los expertos en el arte, a partir de los compuestos intermediarios disponibles.

Es Esquema 1 que figura a continuación ilustra un procedimiento general para sintetizar compuestos de la fórmula I en donde, por ejemplo, R^1 , R^2 , R^4 , R^7 , R^8 , R^9 y R^{10} son hidrógeno; R , R^3 , R^5 y R^6 son cloro; E es O; G es $(CH_2)_n$, en donde n es 1; x e y son 1, y A y D son O; B es el grupo puente tal como se estableció con anterioridad, en donde q, r, s y u son 1, y t, v y w son 0; M es O y R^{11} es CF_3 :

Esquema 1



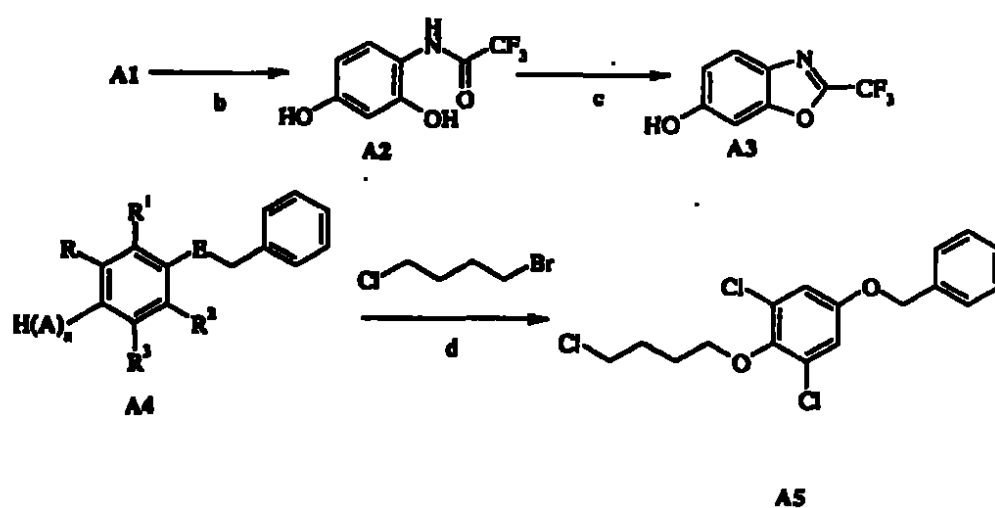
en donde R^{11} es $-CF_3$

compuesto conocido

en donde R^7 , R^8 , R^{10}

son hidrógeno; M es O;

y es 1, y D es O



compuesto conocido,

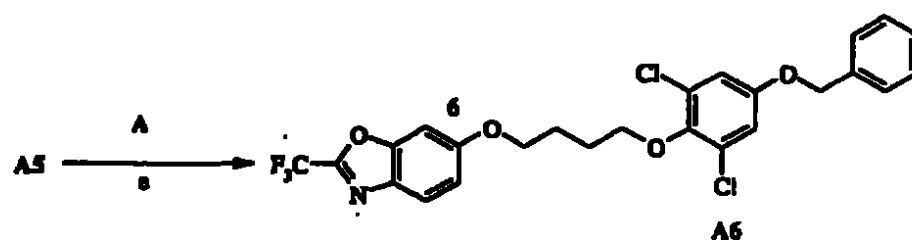
en donde q, r, s y u son 1;

en donde R y R³ son cloro;

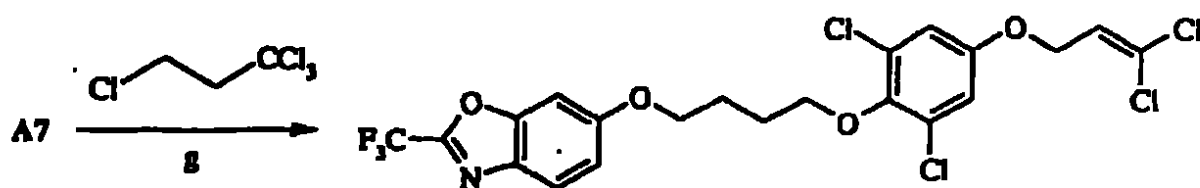
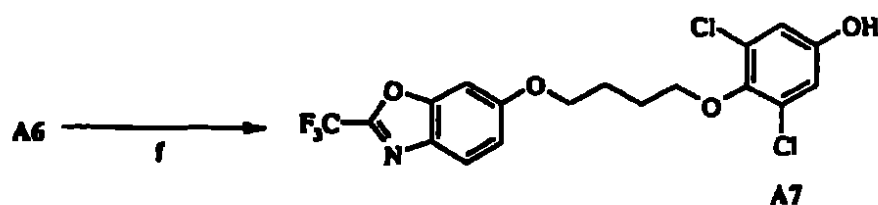
t, v y w son 0

R¹ y R² son hidrógeno; x es

1 y A es O; E es O



unido en la posición 6



Compuesto de la fórmula I

en donde E es O; G es CH₂;

R⁴ es hidrógeno y R⁵ y

R⁶ son cloro

a) Et₃N/THF/reflujo TA b) H₂(g)/10% Pd en carbón/EtOH c) ácido p-toluensulfónico/tolueno d) K₂CO₃/DMF/0°C-TA e) K₂CO₃/DMF/80 °C f) H₂(g)/10% Pd en carbón/EtOH g) K₂CO₃/DMF/80° C

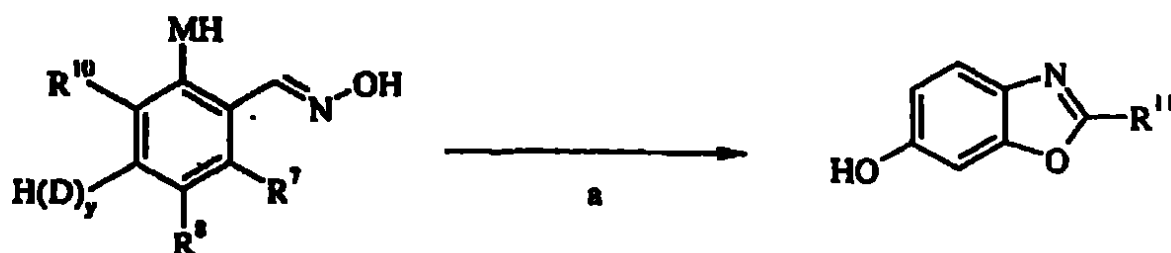
Tal como se indica en el Esquema 1, el compuesto conocido, por ejemplo 2,4-bis(fenilmetoxi)fenilamina (A), se hizo reaccionar con un anhídrido apropiado, tal como anhídrido trifluoroacético, dando como resultado la correspondiente bis(fenilmetoxi)fenil]-2,2,2-trifluoroacetamida (A1). El intermediario (A1) se desprotegió, a su vez, con gas hidrógeno en condiciones catalíticas, obteniendo la correspondiente (2,4-dihidroxifenil)-2,2,2-trifluoroacetamida (A2). El intermediario (A2) se cicló luego por deshidratación, proporcionando el correspondiente intermediario 2--(trifluorometil)benzoxazol-6-ol (A3).

Para preparar un segundo intermediario, el compuesto conocido, por ejemplo 2,6-dicloro-4-fenilmetoxifenol (A4), se hizo reaccionar con un haloalcano con una longitud de cadena apropiada, tal como 1-bromo-4-clorobutano, obteniendo el correspondiente derivado de haloalcoxibenceno (A5). El benzoxazol-6-ol, intermediario (A3) anterior, se hizo

reaccionar luego en condiciones básicas con el intermediario (A5), dando como resultado el correspondiente benzoxazol sustituido (A6). El intermediario (A6) se desprotegió luego como se determinó con anterioridad, obteniendo el intermediario fenólico (A7); que a su vez se hizo reaccionar con un haloalcano apropiado en condiciones básicas, suministrando un compuesto de la fórmula I, tal como se describió con anterioridad. El Ejemplo 1, indicado más abajo, describe detalladamente cómo se prepararon los compuestos de la fórmula I indicados en el Esquema 1.

El Esquema 2 que figura más abajo ilustra un procedimiento general para sintetizar compuestos de la fórmula I en donde, por ejemplo, R^1 , R^2 , R^4 , R^7 , R^8 , R^9 y R^{10} son hidrógeno; R , R^3 , R^5 y R^6 son cloro; E es O; G es $(CH_2)_n$, en donde n es 1; x e y son 1, y A y D son O; B es el grupo puente tal como se estableció con anterioridad, en donde q, r, y s son 1, y t, u, v y w son 0; M es O y R^{11} es $-CH_3$:

Esquema 2

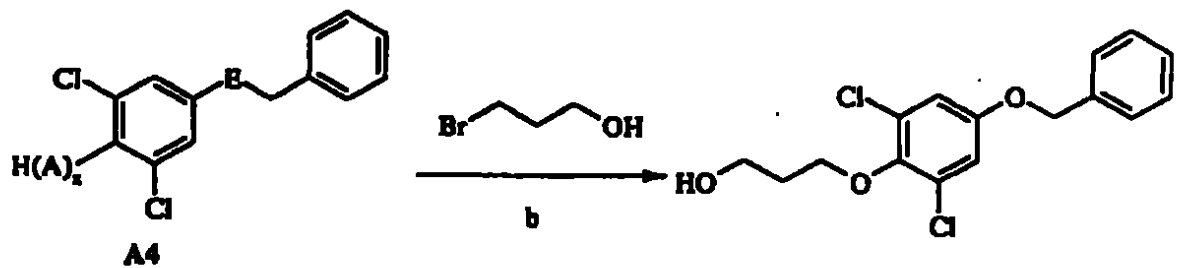


B1

en donde R^7 , R^8 y R^{10} son hidrógeno; en donde R^{11} es $-\text{CH}_3$
 y es 1 y D es 0;
 M es 0

B

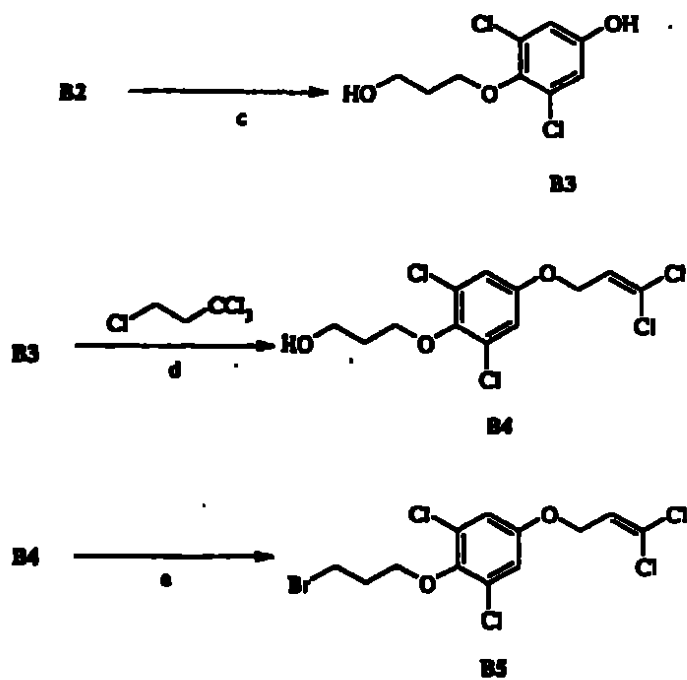
compuesto conocido

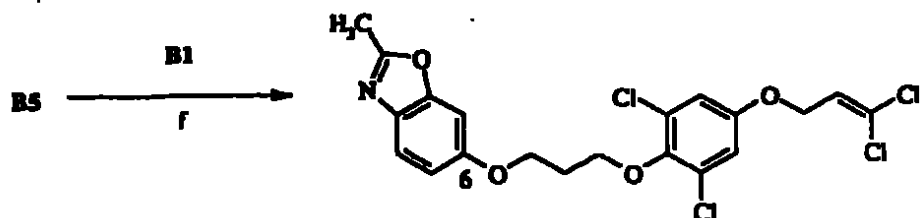


compuesto conocido

B2

como se indica en el Esquema I en donde q, r y s son 1,
 y t, u, v y w son 0





unido en la posición 6

en donde E es O; G es CH₂;

R⁴ es hidrógeno, y R⁵

y R⁶ son cloro

Compuesto de la fórmula I

a) POCl₃/CH₃CN/DMF/TA b) K₂CO₃/DMF/0 °C-TA c) H₂(g)/10% Pd sobre carbón/EtOH d) K₂CO₃/DMF/70 °C e) CBr₄/Ph₃P/CH₂Cl₂/0 °C-TA f) K₂CO₃/DMF/TA

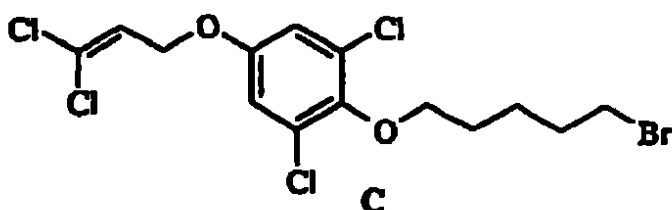
Tal como se indicó en el Esquema 2, el compuesto conocido, por ejemplo 4-((hidroxiimino)metil)bencen-1,3-diol (B), se cicló con oxicloruro de fósforo en acetonitrilo, obteniendo el correspondiente 2-metilbenzoxazol-6-ol (B1).

Para preparar un segundo intermediario, el compuesto conocido, por ejemplo 2,6 dicloro-4-fenilmetoxifenol (A4), se hizo reaccionar con un haloalcanol con una longitud de cadena apropiada, tal como 3-bromopropan-1-ol, obteniendo el correspondiente derivado de fenilalcanol (B2). El intermediario (B2) se desprotegió luego con gas hidrógeno en

condiciones catalíticas, obteniendo el correspondiente (hidroxialcoxi)fenol (B3), que, a su vez, se hizo reaccionar con un haloalcano apropiado, tal como 1,1,1,3-tetracloropropano, en condiciones básicas, suministrando el correspondiente intermediario (B4), por ejemplo 3-[4-(3,3-dicloroprop-2-eniloxi)₂,6-diclorofenoxi]propan-1-ol. El intermediario (B4) se bromó, proporcionando el intermediario (B5), que se hizo reaccionar luego con el benzoxazol-6-ol (B1), obteniendo un compuesto de la fórmula I, tal como se describió con anterioridad. Los Ejemplos 2 y 4 indicados más abajo, describen en detalle cómo se prepararon los compuestos de la fórmula I indicados en el Esquema 2.

El Esquema 3 que figura a continuación ilustra un procedimiento general para sintetizar compuestos de la fórmula I donde, por ejemplo, R¹, R², R⁴, R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ son hidrógeno; R, R³, R⁵ y R⁶ son cloro; E es O; G es (CH₂)_n, en donde n es 1; x e y son 1, y A y D son O; B es el grupo puente tal como se estableció con anterioridad, en donde q, r, s, u y v son 1, y t y w son 0; M es S y R¹¹ es -CH₃;

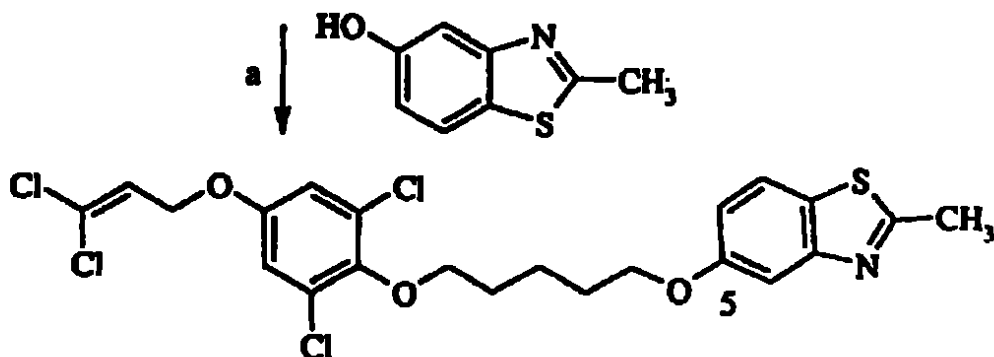
Esquema 3



en donde q, r, s, u y v son 1

Preparado como en la preparación

de B2 a B5 del Esquema 2



unido en la posición 5

Compuesto de la fórmula I

a) $K_2CO/DMF/TA$

Tal como se indica en el Esquema 3, se preparó un 5-bromopentiloxi-1,3-diclorobenceno (C) de la manera establecida para los intermediarios (B2) a (B5) en el Esquema 2. El intermediario (C) se hizo reaccionar luego con un compuesto hidroxí adecuado, por ejemplo el compuesto conocido 2-metil-5-benzotiazolol, proporcionando un compuesto de la fórmula I. El Ejemplo 3, indicado más abajo, describe detalladamente cómo se prepararon compuestos de la fórmula I indicados en el Esquema 3.

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 ("MCPP"); 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 ("imazameta benz"), 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]-bencenosulfonamida ("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-quinoxalini)]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 ("acetoclor"), 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 fenvalerato,

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 un protocolo para la preparación de 5-(3,3-dicloroprop-2-eniloxi)-1,3-dicloro-2-(4-[2-(trifluorometil)benzoxazol-6-iloxi]butoxi)benceno (Compuesto 6 en la tabla que figura más abajo)

Etapas A

Síntesis de N-[2,4-bis(fenilmetoxi)fenil]-2,2,2-trifluoroacetamida como un intermediario

Una solución de 1,7 gramos (0,0055 moles) de 2,4-bis(fenilmetoxi)fenilamina (compuesto conocido) en 50 ml de THF se agitó y se añadieron 0,8 ml (0,0055 moles) de anhídrido trifluoroacético. Una vez terminada la adición, se añadieron gota a gota 0,92 ml (0,0066 moles) de trietilamina durante un período de una hora. Una vez terminada la adición, la mezcla de reacción se calentó a reflujo, y se agitó durante tres horas. Después de este período, la mezcla de reacción se enfrió y se concentró a presión reducida en un residuo. El residuo se tomó en 50 ml de agua y se extrajo con tres porciones de 50 ml de éter dietílico. Los extractos combinados se secaron con sulfato de sodio, se filtraron y se concentraron 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 1,7 gramos del compuesto objeto. El espectro RMN fue consistente con la estructura propuesta.

Etapas B

Síntesis de N-(2,4-dihidroxifenil)-2,2,2-trifluoroacetamida como un intermediario

Una mezcla de 1,5 gramos (0,0036 moles) de N-[2,4-bis(fenilmetoxi)fenil]-2,2,2-trifluoroacetamida y 0,2 gramos (catalizador) de 10% paladio sobre carbón en 125 ml de etanol

se trató con gas hidrógeno en un hidrogenador Parr, obteniendo 0,80 gramos del compuesto objeto. El espectro RMN era consistente con la estructura propuesta.

Etapas C

Síntesis de 2-(trifluorometil)benzoxazol-6-ol como un intermediario

Una solución agitada de 0,8 gramos (0,0036) de N-(2,4-dihidroxifenil)-2,2,2-trifluoroacetamida y una cantidad catalítica de ácido p-toluensulfónico en 50 ml de tolueno se calentó a reflujo durante un período de 18 horas, mientras la cantidad teórico de subproducto agua se recogió en una trampa de Dean-Stark. Después de este período, la mezcla de reacción se concentró a presión reducida en un residuo. El residuo se purificó por 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 0,3 gramos del compuesto objeto. El espectro RMN fue consistente con la estructura propuesta.

Etapas D

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

Una solución agitada de 10,0 gramos (0,037 moles) de 2,6-dicloro-4- fenilmetoxifenol (compuesto conocido) y 4,7 gramos

(0,041 moles) de 1-bromo4-clorobutano en 225 ml de DMF se enfrió en un baño de hielo, y se añadieron 7,7 gramos (0,060 moles) de carbonato de potasio. Una vez completa la adición, la mezcla de 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 10,7 gramos del compuesto objeto. El espectro RMN fue consistente con la estructura propuesta.

Etapas E

Síntesis de 1,3-dicloro-5-(fenilmetoxi)-2-(4-(trifluorometil)benzoxazol-6-iloxi)butoxi}benceno como un intermediario

Una solución agitada de 0,5 gramos (0,0014 moles) de 1,3-dicloro-2-(4-clorobutoxi)-5-(fenilmetoxi)benceno, 0,3 gramos (0,0014 moles) de 2-(trifluorometil)benzoxazol-6-ol y 0,39 gramos (0,0028 moles) de carbonato de potasio en 50 ml de DMF

se calentó hasta 80°C, y se agitó durante un período de 18 horas. Después de este período, la mezcla de reacción se enfrió, y se añadieron 150 ml de agua. La mezcla se saturó luego con cloruro de sodio sólido y se extrajo con tres porciones de 75 ml de éter dietílico. Los extractos combinados se lavaron con una porción de 75 ml de agua. La capa orgánica se secó con sulfato de sodio, se filtró, y el filtrado se concentró a presión reducida en un residuo. El residuo se purificó con cromatografía en columna de gel de sílice usando 1:3 cloruro de metileno:hexano como eluyente. Las fracciones apropiadas se combinaron y se concentraron a presión reducida, obteniendo 0,22 gramos del compuesto objeto. El espectro RMN fue consistente con la estructura propuesta.

Etapas F

Síntesis de 3,5-dicloro-4-{4-[2-(trifluorometil)benzoxazol-6-iloxi]butoxi}fenol como intermediario

Este compuesto se preparó de una manera análoga a la establecida en la Etapa B del presente Ejemplo, por tratamiento de 0,2 gramos (0,00038 moles) de 1,3-dicloro-5-(fenilmetoxi)-2-{4-(trifluorometil)benzoxazol-6-iloxi]butoxi}benceno con gas hidrógeno en presencia de 0,05 gramos (catalizador) de 10% de paladio sobre carbón en 50 ml de etanol usando un aparato de hidrogenación Parr. El rendimiento del compuesto objeto fue de 0,15 gramos.

Etapas G

Síntesis del Compuesto 6

Este compuesto se preparó de una manera análoga a la establecida en la Etapa D del presente Ejemplo, por reacción de 0,15 gramos (0,00034 moles) de 3,5-dicloro-4-(4-[2-(trifluorometil)benzoxazol-6-iloxi)butoxi]fenol, 0,1 gramos (0,00052 moles) de 1,1,1,3-tetracloropropano y 0,1 gramos (0,00072 moles) de carbonato de potasio en 8 ml de DMF. El producto de reacción se purificó con cromatografía en columna de gel de sílice usando mezclas 1:3 y 1:1 de cloruro de metileno: hexano como eluyentes. Las fracciones apropiadas se combinaron y se concentraron a presión reducida, obteniendo 0,06 gramos del Compuesto 6. El espectro RMN era consistente con la estructura propuesta.

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra un protocolo para la preparación de 5-(3,3-dicloroprop-2-eniloxi)-1,3-dicloro-2-[3-(metilbenzoxazol-6-iloxi)propoxi]benceno (Compuesto 2 en la tabla que figura a continuación)

Etapas A

Síntesis de 4-((hidroxiimino)metil)bencen-1,3-diol como intermediario

Una solución agitada de 2,0 gramos (0,013 moles) de 1-(2,4-dihidroxifenil)etan-1-ona (disponible en comercios) y 1,4 gramos (0,019 moles) de clorhidrato de hidroxilamina en 20 ml de agua y 100 ml de etanol se enfrió de aproximadamente 0 °C a 4°C y se añadieron 2,7 gramos (0,068 moles) de hidróxido de sodio. Una vez completa la adición, la mezcla de reacción se calentó a reflujo, y se agitó durante un período de 30 minutos. Después de este período, la mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente y se añadieron 400 ml de ácido clorhídrico acuoso al 5%. La mezcla se extrajo con éter dietílico, y el extracto se lavó con agua. La capa orgánica se secó con sulfato de sodio, se filtró, y el filtrado se concentró a presión reducida, obteniendo 1,5 gramos del compuesto objeto.

Etapas B

Síntesis de 2-metilbenzoxazol-6-ol como intermediario

Se agitó una solución de 1,5 gramos (0,009 moles) de 4-((hidroxiimino)metil)bencen-1,3-diol en 5 ml de DMF y 15 ml de acetonitrilo y se añadieron en porciones 1,3 ml (0,014 moles) de oxiclорuro de fósforo. Una vez completa la adición, la mezcla de reacción se agitó durante una hora más. Después de este período, la mezcla de reacción se agitó con hielo y agua que contenía 3,0 gramos de acetato de sodio, y se extrajo con éter dietílico. El extracto se lavó con agua, 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 en gel de sílice usando mezclas de acetato de etilo y hexano, y finalmente 100% de acetato de etilo, como eluyentes. Las fracciones apropiadas se combinaron y se concentraron a presión reducida, obteniendo 0,75 gramos del compuesto objeto. El espectro RMN fue consistente con la estructura propuesta.

Etapas C

Síntesis de 3-[2,6-dicloro-4-(fenilmetoxi)fenoxi]propan-1-ol como intermediario

Una solución agitada de 10,1 gramos (0,038 moles) de 2,6-dicloro-4-(fenilmetoxi)fenol (compuesto conocido) y 8,0 gramos (0,058 moles) de carbonato de potasio en 150 ml de DMF se enfrió hasta 0-4°C y se añadieron lentamente 3,7 ml (0,041 moles) de 3-bromopropan-1-ol. Una vez terminada la adición, la mezcla de reacción se dejó calentar hasta temperatura ambiente, y se agitó durante un período de 18 horas. Después de este período, se añadió agua a la mezcla de reacción, y la mezcla se extrajo con dos porciones de 150 ml de éter dietílico. Los extractos combinados se secaron con sulfato de sodio, se filtraron, y el filtrado se concentró a presión reducida para obtener 11,8 gramos de sólido residual. El espectro RMN fue consistente con la estructura propuesta.

Etapa D

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

Este compuesto se preparó de una manera análoga a la de la Etapa B del Ejemplo 1, por tratamiento de 11,8 gramos (0,036 moles) de 3-[2,6-dicloro-4-(fenilmetoxi)fenoxi]propan-1-ol con gas hidrógeno en presencia de una cantidad catalítica de 10% de paladio sobre carbón en etanol, usando un aparato de hidrogenación Parr. Después de la captación teórica de hidrógeno, la mezcla de reacción se filtró y se concentró a presión reducida en un residuo, obteniendo 8,0 gramos del compuesto objeto.

Etapa E

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

Este compuesto se preparó de una manera análoga a la de la Etapa D del Ejemplo 1, por reacción de 8,0 gramos (0,034 moles) de 3,5-dicloro-4-(2-hidroxipropoxi)fenol, 10,1 gramos (0,056 moles) de 1,1,1,3-tetracloropropano y 10,8 gramos (0,078 moles) de carbonato de potasio en 100 ml de DMF. El producto de reacción se purificó con cromatografía en columna de gel de sílice usando 1:2 cloruro de metileno:hexano como eluyente. Las fracciones apropiadas se combinaron y se

concentraron a presión reducida, obteniendo 9,1 gramos del compuesto objeto. El espectro RMN fue consistente con la estructura propuesta.

Etapas F

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

Una solución agitada de 3,5 gramos (0,010 moles) de 3-[4-(3,3-dicloroprop-2-eniloxi)-2,6-diclorofenoxi]propan-1-ol y 3,3 gramos (0,010 moles) de tetrabromuro de carbono en 50 ml de cloruro de metileno se enfrió hasta 0-4°C y se añadieron en porciones 2,9 gramos (0,011 moles) de trifenilfosfina. Una vez terminada la adición, la mezcla de reacción se dejó calentar hasta temperatura ambiente, y se agitó durante un período de 42 horas. Después de este período, la mezcla de reacción se concentró a presión reducida en un residuo. El residuo se purificó con cromatografía en columna de gel de sílice usando 1:3 cloruro de metileno : hexano como eluyente. Las fracciones apropiadas se combinaron y se concentraron a presión reducida, obteniendo 7,7 gramos del compuesto objeto. El espectro RMN fue consistente con la estructura propuesta.

Etapas G

Síntesis del Compuesto 2

Este compuesto se preparó de una manera análoga a la de la Etapa D del Ejemplo 1, por reacción de 0,27 gramos (0,00067 moles) de 1-[4-(3,3-dicloroprop-2-eniloxi)-2,6-diclorofenoxi]-3-bromopropano, 0,1 gramos (0,00067 moles) de 2--metilbenzoxazol-6-ol (preparado en la Etapa B del presente Ejemplo) y 0,37 gramos (0,0027 moles) de carbonato de potasio en 2 ml de DMF. El producto de reacción se purificó con cromatografía en columna de gel de sílice usando 5% de cloruro de metileno en hexano, y finalmente 100% de cloruro de metileno, como eluyentes. Las fracciones apropiadas se combinaron y se concentraron a presión reducida, obteniendo el Compuesto 2.

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra un protocolo para la preparación de 5-(3,3-dicloroprop-2-eniloxi)-1,3-dicloro-2-[5-(2-metilbenzotiazol-5-iloxi)pentiloxi]benceno (Compuesto 12 en la tabla que figura más abajo)

Este compuesto se preparó de una manera análoga a la de la Etapa D del Ejemplo 1, por reacción de 0,26 gramos (0,0006 moles) de 5-(3,3-dicloroprop-2-eniloxi)-2-(5-bromopentiloxi)-1,3-diclorobenceno (preparado de manera análoga a las etapas C a F del Ejemplo 2), 0,1 gramos (0,0006 moles) de 2-metil-5-benzotiazolol (compuesto conocido) y 0,17 gramos (0,0012 moles) de carbonato de potasio en 50 ml de DMF. El producto de

reacción se purificó con cromatografía en columna de gel de sílice usando 100% de hexano, y finalmente 25% de acetato de etilo en hexano, como eluyentes. Las fracciones apropiadas se combinaron y se concentraron a presión reducida, obteniendo 0,22 gramos del Compuesto 12. El espectro RMN fue consistente con la estructura propuesta.

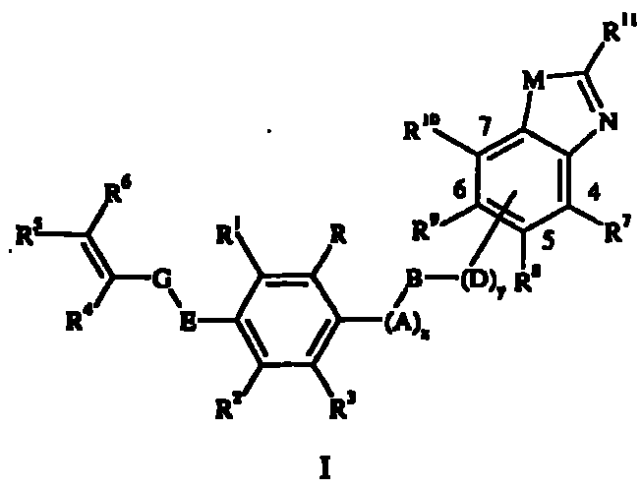
Ejemplo 4

Este ejemplo ilustra un protocolo para la preparación de 5-(3,3-dicloroprop-2-eniloxi)-1,3-dicloro-2-{3-[2-(trifluorometil)benzoxazol-6-iloxi]propoxi}benceno (Compuesto 3 en la tabla que figura más abajo)

Este compuesto se preparó de una manera análoga a la de la Etapa D del Ejemplo 1, por reacción de 0,41 gramos (0,001 moles) de 1-[4-(3,3-dicloroprop-2-eniloxi)-2,6-diclorofenoxi]-3-bromopropano (preparado en las etapas C a F del Ejemplo 2), 0,20 gramos (0,001 moles) de 2-(trifluorometil)benzoxazol-6-ol (preparado en las etapas A a C del Ejemplo 1) y 0,12 gramos (0,0012 moles) de carbonato de potasio en 10 ml de DMF. El producto de reacción se purificó con cromatografía en columna de gel de sílice usando 1:2 hexano:cloruro de metileno como eluyente. Las fracciones apropiadas se combinaron y se concentraron a presión reducida, obteniendo 0,43 gramos de Compuesto 3. El espectro RMN fue consistente con la estructura propuesta.

La siguiente tabla establece ejemplos de compuestos de la fórmula I:

Tabla 1
Derivados de benzoxazol y benzotiazol insecticidas sustituidos con (dihalopropenil)fenilalquilo



en donde B es un grupo puente de la fórmula:
* (CR¹⁶R¹⁷)_q-(CR¹⁸R¹⁹)_r-(CR²⁰R²¹)_s-(CR²²R²³)_u-(CR²⁴R²⁵)_v-(CR²⁶R²⁷)_w-,
en donde R¹, R², R⁴, R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ son hidrógeno; R, R³, R⁵ y R⁶ son cloro; q, r, s, t, u, v y w son 0 o 1, en donde cuando q, r, s, t, u, y y w son 1, R¹⁶ a R²⁷, inclusive, son hidrógeno; x e y son 1; A, D y E son O, y G es (CH₂)_n, en donde n es 1; proporcionando compuestos como se establece a continuación:

Compuesto	Igual a 1	Igual a 0	Punto de unión con anillo	M	R ¹¹
N.º					

			benzocond.		
1	q, r, s	t, u, v, w	posición 5	O	CF ₃
2	q, r, s	t, u, v, w	posición 6	O	CH ₃
3	q, r, s	t, u, v, w	posición 6	O	CF ₃
4	q, r, s, u	t, v, w	posición 5	O	CF ₃
5	q, r, s, u	t, v, w	posición 6	O	CH ₃
6	q, r, s, u	t, v, w	posición 6	O	CF ₃
7	q, r, s, u, v	t, w	posición 5	O	CF ₃
8	q, r, s, u, v	t, w	posición 6	O	CF ₃
9	q, r, s	t, u, v, w	posición 6	S	CH ₃
10	q, r, s, u	t, v, w	posición 5	S	CH ₃
11	q, r, s, u	t, v, w	posición 6	S	CH ₃
12	q, r, s,	t, w	posición 5	S	CH ₃

	u, v				
13	q, r, s, u, v	t, w	posición 6	S	CH ₃

La siguiente tabla establece los datos físicos característicos para determinados compuestos de la fórmula I de la presente invención. Los compuestos de ensayo de la fórmula I se identifican con números que corresponden con los de la Tabla 1:

Tabla 2
Derivados de benzoxazol y benzotiazol insecticidas sustituidos con (dihalopropenil)fenilalquillo; caracterización del compuesto

Datos de caracterización

Comp. N.º	Fórmulas empíricas	Estado físico	Comp. N.º	Fórmulas empíricas	Estado físico
1	C ₂ 0H ₁₄ Cl ₄ F ₃ NO ₄	Aceite	2	C ₂ 0H ₁₇ Cl ₄ NO ₄	Aceite
3	C ₂ 0H ₁₄ Cl ₄ F ₃ NO ₄	Aceite incoloro	4	C ₂ 1H ₁₆ C ₁ 4F ₃ NO ₄	Aceite
5	C ₂ 1H ₁₉ Cl ₄ NO ₄	Aceite	6	C ₂ 1H ₁₆ Cl ₄ F ₃ NO ₄	Líquido / aceite

7	$C_2H_{18}Cl_4F_3NO_4$	Sólido	8	$C_2H_{18}Cl_4F_3NO_4$	Aceite incoloro
9	$C_2OH_{17}Cl_4NO_3S$	Aceite	10	$C_2H_{19}Cl_4NO_3S$	Sólido (p.f. 70- 72°C)
11	$C_2H_{19}Cl_4NO_3S$	Sólido (p.f. 100-102°C)	12	$C_2H_2Cl_4NO_3S$	Sólido (p.f. 57- 60°C)
13	$C_2H_2Cl_4NO_3S$	Aceite			

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 benzoxazol y benzotiazol insecticidas sustituidos con (dihalopropenil)fenilalquilo cuando se aplican a la superficie de la dieta del gusano del tabaco (*Heliothis virescens* [Fabricius])

Comp. N.º	Mortalidad porcentual	Inhibición del crecim. porcentual	Comp. N.º	Mortalidad porcentual	Inhibición del crecim. porcentual
I	100	100	2	100	100
3	100	100	4	100	100
5	100	100	6	100	100
7	100	100	8	100	100
9	100	100	10	100	100
11	100	100	12	100	100
13	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.

Ciertos compuestos de la fórmula I se estudiaron contra gusano del tabaco en follaje de plantas. Las pruebas de hojas tratadas contra el gusano del tabaco se realizaron de la siguiente manera:

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 (de 7 días) en cada taza, con cuidado de causar daño. Se colocó una tapa opaca sobre cada taza, que luego se mantuvo en una cámara de crecimiento durante un periodo de exposición de 96 horas a 25°C, 50% de humedad relativa y un fotoperiodo de 12 horas de luz y 12 horas de oscuridad. Al final del periodo de exposición de 96 horas se abrieron las tazas, y se

contó la cantidad de insectos muertos, moribundos y vivos. Mediante el recuento de insectos se expresó la eficacia del compuesto de prueba como porcentaje del control. El porcentaje del control se deriva de la cantidad total de insectos muertos (TD) más la cantidad total de insectos moribundos (TM), comparado con la cantidad total de insectos (TI) de la prueba:

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

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

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

Tabla 4

Actividad contra el gusano del tabaco en el follaje

Comp. N.º	Punto de unión con el anillo benzo- condensado	R ¹¹	Control porcentual del gusano del tabaco en un ensayo foliar	
			30 ppm	10 ppm
1	posición 5	CF ₃	95	31
2	posición 6	CH ₃	25	25
3	posición 6	CF ₃	100	100
4	posición 5	CF ₃	55	15
5	posición 6	CH ₃	--	40
6	posición 6	CF ₃	95	70
7	posición 5	CF ₃	100	10
8	posición 6	CF ₃	95	55
9	posición 6	CH ₃	--	10
10	posición 5	CH ₃	--	5
12	posición 5	CH ₃	--	15

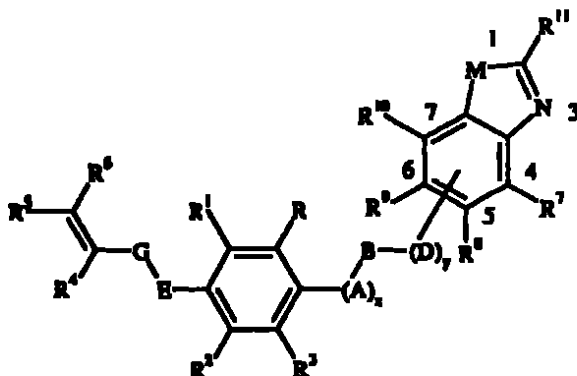
Tal como se establece en la Tabla 4, los compuestos en los cuales el sustituyente R¹¹ es trifluorometilo (compuestos 1, 3, 4 y 6-8) y metilo (compuestos 2, 5, 9, 10 y 12) tienen actividad de control sobre el gusano del tabaco. En esta prueba, los compuestos en donde R¹¹ es trifluorometilo son algo más activos que los compuestos en donde R¹¹ es metilo. Además, los compuestos en donde R¹¹ es trifluorometilo y el anillo benzofusionado está adosado al resto de la molécula en la

posición 6 son algo más activos que los correspondientes compuestos en donde el anillo benzofusionado está adosado en la posición 5, especialmente con la menor tasa de aplicación de 10 ppm.

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:



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), alcoxi (C_1-C_4)alquilo (C_1-C_4), cicloalquilo (C_3-C_6), alquenilo (C_2-C_5), alquinilo (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);

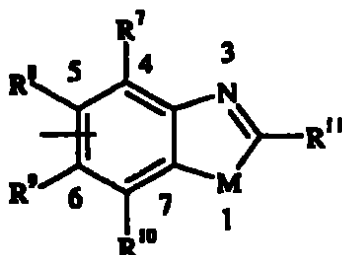
Q está seleccionado de O, S y NR^{14} , en donde R^{14} es como se describió con anterioridad;

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 y R⁶ están seleccionados, de modo independiente, de halógeno;
- E está seleccionado de CH₂, O, S y NR¹⁵, en donde R¹⁵ está seleccionado de hidrógeno, alquilo (C₁-C₃), alcoxi (C₁-C₃)-alquilo (C₁-C₃), arilalquilo (C₁-C₃), alquenil (C₂-C₄)-alquilo (C₁-C₃), haloalquenil (C₂-C₄)-alquilo (C₁-C₃), dialquil (C₁-C₃)-fosfonato, formilo, alquilcarbonilo (C₁-C₃), haloalquilcarbonilo (C₁-C₃), alcoxi (C₁-C₃)-alquilcarbonilo (C₁-C₃), arilcarbonilo y alquilsulfonilo (C₁-C₃);
- G está seleccionado de O, S, CH₂O* y (CH₂)_n, en donde el asterisco denota la unión con E, y n es un número entero seleccionado de 1, 2 y 3, con la condición de que E y G no sean simultáneamente O o S,
- x es un número entero seleccionado de 0 ó 1;
y cuando x es 1,
- A está seleccionado de O, S(O)_p y -NR¹⁵, en donde p es un número entero seleccionado de 0, 1 y 2, y R¹⁵ es como se describió con anterioridad;
- B es un grupo de puente,
* (CR¹⁶R¹⁷)_q-(CR¹⁸R¹⁹)_r-(CR²⁰R²¹)_s-(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(=NOR¹⁴) y [CR³⁰R³¹]₂, en donde p es como se describió con anterioridad, R²⁸ y R²⁹ están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, alquilo (C₁-C₃), alquilsulfonilo (C₁-C₃), alquilcarbonilo (C₁-C₃), alquenilo (C₂-C₅) y alquinilo (C₂-C₅); z es un número entero seleccionado de 1 ó 2; y R³⁰ y R³¹ están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno y alquilo (C₁-C₃);
- y es un número entero seleccionado de 0 ó 1; y cuando y es 1,
- D está seleccionado de O; S(O)_p; y NR¹⁵, en donde p y R¹⁵ 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 4-, 5-, 6- o 7- designadas:



-R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ 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;

-R¹¹ está seleccionado de hidrógeno, halógeno, hidroxilo, ciano, alquilo (C₁-C₆), alcoxi (C₁-C₆), haloalquilo (C₁-C₆), haloalcoxi (C₁-C₆), alquenilo (C₂-C₆), alquinilo (C₂-C₆), cicloalquilo (C₁-C₆), amino, alquilamino (C₁-C₆), dialquilamino (C₁-C₆), alquiltio (C₁-C₆), arilo, ariltio, trialquil (C₁-C₆)sililo, SF₃, C(=O)NR¹⁴ y NOR¹⁴, en donde R¹⁴ es como se describió con anterioridad;

-M es O o S;

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 y R⁶ 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 5 ó 6 designada;

R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, halógeno, haloalquilo (C₁-C₄) y nitro;

y

R^{11} está seleccionado de alquilo (C_1-C_4) y haloalquilo (C_1-C_4).

3. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 2, en donde R y R^3 están seleccionados, de modo independiente, de cloro y metilo;

R^5 y R^6 están seleccionados, de modo independiente, de cloro y bromo;

q, r, s, u, v y w son 1 ó 2, con la condición de que la suma de q, r, s, u, v y w sea al menos de 2 y a lo sumo de 6;

t es 0;

D es O, en donde D está unido al resto benzocondensado representado en la fórmula I en la posición 5 ó 6 designada;

R^7 , R^8 , R^9 y R^{10} son hidrógeno; y

R^{11} es metilo o trifluorometilo.

4. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 3, en donde R, R^3 , R^5 y R^6 son cada uno cloro; q, r y s son 1; u y v son 0 ó 1; w es 0; M es O y R^{11} es trifluorometilo.

5. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 3, en donde R, R^3 , R^5 y R^6 son cada uno cloro; q, r y s son 1; u y v son 0 ó 1; w es 0; M es S y R^{11} es metilo.

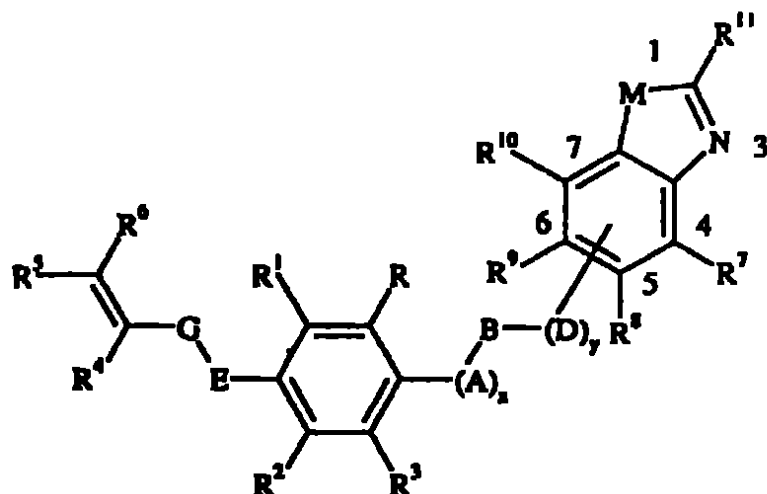
6. Una composición que comprende una cantidad de eficacia insecticida de un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 en mezcla con al menos un extensor o coadyuvante de aceptación agrícola.

7. La composición insecticida de acuerdo con la reivindicación 6, 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.

8. Un método para controlar insectos, que comprende la aplicación de una cantidad de eficacia insecticida de una composición de acuerdo con la reivindicación 6 en un sitio donde están presentes insectos o donde se espera que estén presentes.

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 compuesto de la fórmula I:



I

en donde

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

-R¹ y R² son hidrógeno;

-E es O; G es (CH₂)_n, en donde n es 1;

-R⁴ es hidrógeno;

-R⁵ y R⁶ están seleccionados, de modo independiente, de halógeno;

-x es 1 y A es O;

-B es un grupo puente

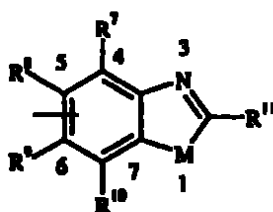
* (CR¹⁶R¹⁷)_q-(CR¹⁸R¹⁹)_r-(CR²⁰R²¹)_s-(CR²²R²³)_u-(CR²⁴R²⁵)_v-(CR²⁶R²⁷)_w, en donde

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 t es 0;

y

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

-y es 1, y D es O, y, en donde D está unido con el resto del anillo benzocondensado representado en la fórmula I en cualquiera de las posiciones 5- o 6- designadas:



$-R^7$, R^8 , R^9 y R^{10} están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, halógeno o alquilo (C_1-C_4);

$-R^{11}$ está seleccionado de alquilo (C_1-C_3) y haloalquilo (C_1-C_3);

y

M es O o S.

11. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 10, en donde R y R^3 están seleccionados, de modo independiente, de cloro y metilo;

R^5 y R^6 están seleccionados, de modo independiente, de cloro y bromo;

q, r, s, u, v y w son 0, 1 ó 2, con la condición de que la suma de q, r, s, u, v y w sea al menos de 2 y a lo sumo de 6;

R^7 , R^8 , R^9 y R^{10} son hidrógeno; y

R^{11} es metilo o trifluorometilo.

1. / ~~133~~
229
220

12. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 11, en donde R, R³, R⁵ y R⁶ son cada uno cloro; q, r y s son 1; u y v son 0 ó 1; w es 0; M es O y R¹¹ es trifluorometilo.

13. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 11, en donde R, R³, R⁵ y R⁶ son cada uno cloro; q, r y s son 1; u y v son 0 ó 1; w es 0; M es S y R¹¹ es metilo.