

**ORIGINAL**

Folios = 135 .



**TM TAMAYO & ASOCIADOS**  
INTERNATIONAL PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Trademark  
Patent  
Health Permit  
Software  
Commercial Name  
Design

95  
Marcas  
Patentes  
Registros Sanitarios  
Soporte Lógico  
Nombres Comerciales  
Diseños

Señores

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO  
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

E. S. D.

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 05108145 00000002

Folios: 135

Fecha (MM): 2005-12-06 13:30:12

Tramite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 229 COMPLEMEN

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

REF: EXPEDIENTE: 05-108145

PATENTE DE INVENCION PCT: "DERIVADOS DE BENZODIOXALANO  
Y BENZODIOXOL PESTICIDAS SUSTITUIDOS CON..."

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 2004/098284 A2 de la patente PCT/US2004/013023, 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.

---

Camara 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

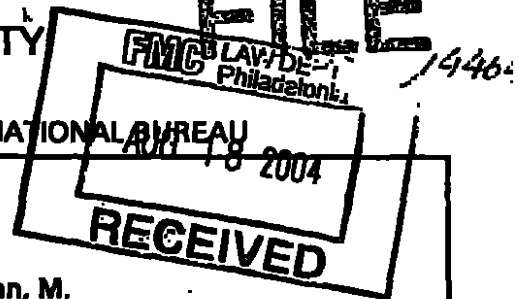
## NOTIFICATION CONCERNING SUBMISSION OR TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

(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



96

|                                                                      |                                                                          |
|----------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| Date of mailing (day/month/year)<br>06 August 2004 (06.08.2004)      |                                                                          |
| Applicant's or agent's file reference<br>60313-PCT4                  | IMPORTANT NOTIFICATION                                                   |
| International application No.<br>PCT/US2004/013023                   | International filing date (day/month/year)<br>28 April 2004 (28.04.2004) |
| International publication date (day/month/year)<br>Not yet published | Priority date (day/month/year)<br>30 April 2003 (30.04.2003)             |
| Applicant<br>FMC CORPORATION et al                                   |                                                                          |

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

| Priority date              | Priority application No. | Country or regional Office<br>or PCT receiving Office | Date of receipt<br>of priority document |
|----------------------------|--------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| 30 April 2003 (30.04.2003) | 60/466,674               | US                                                    | 09 July 2004 (09.07.2004)               |

|                                                                                                                                  |                                                                      |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| The International Bureau of WIPO<br>34, chemin des Colombettes<br>1211 Geneva 20, Switzerland<br>Facsimile No. (41-22) 338.71.30 | Authorized officer<br>Alicia OLAIZ<br>Telephone No. (41-22) 338 8288 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|

97  
PCT/US2004/013023

TRATADO DE COOPERACION EN MATERIA DE PATENTES

[Sello] FMC. DEPARTAMENTO LEGAL. FILADELFIA. 18 DE AGOSTO  
DE 2004. RECIBIDO

PCT

NOTIFICACIÓN SOBRE LA PRESENTACIÓN O ENVÍO DEL DOCUMENTO DE  
PRIORIDAD

(Instrucciones Administrativas del PCT, Art. 411)

De la OFICINA INTERNACIONAL

A: SHEEHAN, John, M.

FMC Corporation

1735 Market Street

Filadelfia, PA 19103

Estados Unidos de Norteamérica

NOTIFICACION IMPORTANTE

Fecha de envío (día/mes/año): 06 de agosto de 2004  
(06.08.2004)

Referencia de archivo del Solicitante o Agente: 60313-PCT4

Solicitud Internacional No.: PCT/US2004/013023

Fecha de Presentación Internacional(día/mes/año): 28 de  
abril de 2004 (28.04.2004)

4  
98

Fecha de Publicación Internacional(día/mes/año): Aún no publicada

Fecha de Prioridad(día/mes/año): 30 de abril de 2003  
(30.04.2003)

Solicitante: FMC CORPORATION y otros

1. Por medio de este Formulario, que reemplaza cualquier notificación emitida anteriormente con respecto a la presentación o remisión de los documentos de prioridad, se notifica al solicitante de la fecha de recepción por parte de la Oficina Internacional del(os) documento(s) de prioridad referentes a la(s) primera(s) solicitud(es) de la(s) que se reivindica prioridad. A menos que se indique lo contrario con las letras "NR", en la columna de la derecha o con un asterisco 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 fuera aplicable) Las letras "NR" que aparecen en la columna de la derecha indican un documento de prioridad que, a la fecha de envío de este Formulario, la Oficina

Internacional no había recibido aun conforme a la Norma 17.1(a) o (b). Cuando, conforme a la Norma 17.1(a), el solicitante deba presentar el documento de prioridad ante la Oficina receptora o ante la Oficina Internacional, pero no lo presenta dentro del plazo establecido conforme a esa Norma, se llama la atención al solicitante sobre la Norma 17.1(c) que dispone que ninguna Oficina designada puede denegar la reivindicación de prioridad referida antes de darle al solicitante la oportunidad, al ingreso en la fase nacional, de presentar el documento de prioridad dentro de un plazo que sea razonable en tales circunstancias.

3. (Si fuera aplicable) Un asterisco (\*) que aparece junto a la fecha de recepción, en la columna de la derecha, indica un documento de prioridad presentado o transmitido a la Oficina Internacional pero no conforme a la Norma 17.1(a) o (b) (el documento de prioridad fue recibido después del plazo determinado en la Norma 17.1(a) o el pedido de preparación y transmisión del documento de prioridad se presentó a la Oficina receptora después del plazo aplicable conforme a la Norma 17.1(b)). Aunque el documento de prioridad no se haya presentado en conformidad con la Norma 17.1(a) o (b), la Oficina Internacional de todos modos transmitirá una copia del documento a las Oficinas designadas para su estudio. En caso de que dicha

copia no sea aceptada por la Oficina designada como documento de prioridad, la Norma 17.1(c) dispone que ninguna Oficina designada puede denegar la reivindicación de prioridad referida antes de darle al solicitante la oportunidad, al ingreso en la fase nacional, de presentar el documento de prioridad dentro de un plazo que sea razonable en tales circunstancias.

| <u>Fecha de</u><br><u>Prioridad</u>    | <u>No. de</u><br><u>Solicitud de la</u><br><u>prioridad</u> | <u>País u Oficina</u><br><u>Regional u</u><br><u>Oficina</u><br><u>receptora del</u><br><u>PCT</u> | <u>Fecha de recibo</u><br><u>del documento</u><br><u>de prioridad</u> |
|----------------------------------------|-------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| 30 de abril de<br>2003<br>(30.04.2003) | 60/466.674                                                  | US                                                                                                 | 09 de julio de<br>2004<br>(09.07.2004)                                |

La Oficina Internacional de la OMPI  
34, chemin des Colombettes, 1211 Ginebra 20, Suiza.  
No. de Fax: (41-22) 338.71.30

Funcionario autorizado: Alicia OLAIZ  
No. de Tel. (41-22) 338.9288

Formulario PCT/IB/304 (enero de 2004)

# PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

101

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)

Date of mailing  
(day/month/year)

**25 JAN 2005**

Applicant's or agent's file reference  
60313-PCT4

**FOR FURTHER ACTION** See paragraphs 1 and 4 below

International application No.  
PCT/US04/13023

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 1430  
Alexandria, Virginia 22313-1430  
Facsimile No. (703)305-3230

Authorized officer

Kamal Saeed, Ph.D.

*Kamal Saeed*

Telephone No. (571) 272 1600

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<br>60313-PCT4 | FOR FURTHER ACTION                                                       | see Form PCT/ISA/220<br>as well as, where applicable, item 5 below.     |
| International application No.<br>PCT/US04/13023     | International filing date (day/month/year)<br>28 April 2004 (28.04.2004) | (Earliest) Priority Date (day/month/year)<br>30 April 2003 (30.04.2003) |
| Applicant<br>FMC CORPORATION                        |                                                                          |                                                                         |

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

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



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

1. Basis of the Report

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



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

- b. ☐ With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, see Box No. 1.

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/US04/13023

103

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(7) : C07D 317/06; A61K 31/36

US CL : 514/464; 549/434

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. : 514/464; 549/434

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, STN 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 5,922,880 (SAKAMOTO et al) 13 July 1999 (13.07.1999) entire document            | 1-17                  |

☐ 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

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

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

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

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

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

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

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

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 December 2004 (11.12.2004)

Date of mailing of the international search report

25 JAN 2005

Name and mailing address of the ISA/US

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

Facsimile No. (703)305-3230

Authorized officer

Kamal Saeed, Ph.D.

Telephone No. (571) 272 1600

# PATENT COOPERATION TREATY

104

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) **25 JAN 2005**

Applicant's or agent's file reference

60313-PCT4

**FOR FURTHER ACTION**

See paragraph 2 below

International application No.

PCT/US04/13023

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): C07D 317/06; A61K 31/36 and US Cl.: 514/464; 549/434

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.

*Kamal Saeed*

Telephone No. (571) 272 1600

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

WRITTEN OPINION OF THE  
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.

PCT/US04/13023

105

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/US04/13023

tc  
106

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 <u>1-17</u> | YES |
|                               | Claims <u>NONE</u> | NO  |
| Inventive step (IS)           | Claims <u>1-17</u> | YES |
|                               | Claims <u>NONE</u> | NO  |
| Industrial applicability (IA) | Claims <u>1-17</u> | YES |
|                               | Claims <u>NONE</u> | NO  |

2. Citations and explanations:

The invention relates to dihalopropenyl phenylalkyl substituted benzodioxolane and benzodioxane derivatives and their method of use in controlling insects. The closest prior art of record, is US 5,922,880. Claims 1-17 meet the criteria set out in PCT Article 33(2)-(4), because the prior art do not teach or fairly suggest the compounds or the process as described 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): 25 de enero de e2005**

**Referencia de archivo del Solicitante o Agente: 60313-PCT4**

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

**Solicitud Internacional No. PCT/US04/13023**

**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****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): 25 de enero de 2005****Referencia de archivo del Solicitante o del agente: 60313-PCT4****PARA OTRAS MEDIDAS. Véase el punto 2 a continuación****Solicitud Internacional N° PCT/US2004/13023****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: C07D 317/06; A61K 31/36 y US  
Cl: 514/464; 549/434****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

☒ 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/US2004/13023

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

22  
118

|

OPINIÓN ESCRITA DE LA AUTORIDAD DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud Internacional N° PCT/US2004/13023

Casillero N° V. Declaración<sup>1</sup> 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 1-17    | SÍ |
|                               | Reivindicaciones NINGUNA | NO |
| Paso Inventivo (IS)           | Reivindicaciones 1-17    | SÍ |
|                               | Reivindicaciones NINGUNA | NO |
| Aplicabilidad industrial (IA) | Reivindicaciones 1-17    | SÍ |
|                               | Reivindicaciones NINGUNA | NO |

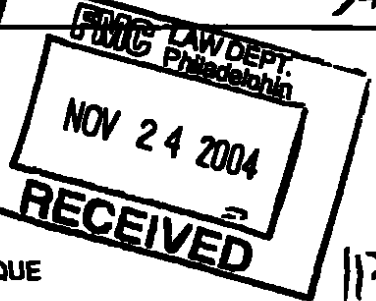
2. Citas y Explicaciones:

La invención se relaciona con derivados de benzodioxolano y benzodioxano sustituidos con dihalopropenil fenilalquilo y con su método de uso en el control de insectos. El arte previo más cercano es US 5.922.880. Las reivindicaciones 1-17 cumplen con los criterios de la Cláusula 33(2)-(4) del PCT, ya que el arte previo no enseña o sugiere suficientemente los compuestos o el proceso descritos en esta solicitud.

From the INTERNATIONAL BUREAU

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

To:

SHEEHAN, John, M  
FMC Corporation  
1735 Market Street  
Philadelphia, PA 19103  
ETATS-UNIS D'AMERIQUEDate of mailing (day/month/year)  
18 November 2004 (18.11.2004)Applicant's or agent's file reference  
60313-PCT4**IMPORTANT NOTICE**International application No.  
PCT/US2004/013023International 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 2004/098284
- ☐ 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

Simin Baharlou

Facsimile No.+41 22 740 14 35

Facsimile No.+41 22 338 71 30

(19) World Intellectual Property  
Organization  
International Bureau



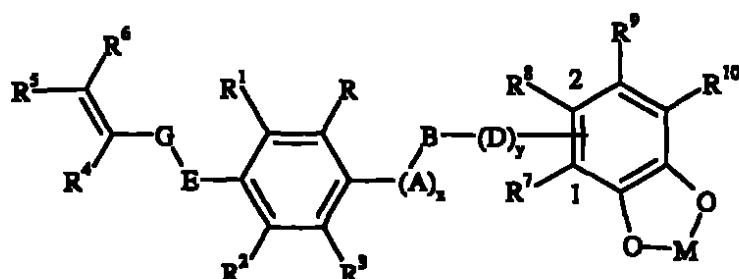
(43) International Publication Date  
18 November 2004 (18.11.2004)

PCT

(10) International Publication Number  
**WO 2004/098284 A2**

- (51) International Patent Classification<sup>7</sup>: **A01N** **ZAWACKI, Frank, J. [US/US]; 1226 Pebble Court, Yardley, PA 19067 (US).**
- (21) International Application Number: **PCT/US2004/013023** (74) Agents: **SHEEHAN, John, M. et al.; FMC Corporation, 1735 Market Street, Philadelphia, PA 19103 (US).**
- (22) International Filing Date: **28 April 2004 (28.04.2004)** (81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): **AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.**
- (25) Filing Language: **English**
- (26) Publication Language: **English**
- (30) Priority Data: **60466,674 30 April 2003 (30.04.2003) US**
- (71) Applicant (for all designated States except US): **FMC CORPORATION [US/US]; 1735 Market Street, Philadelphia, PA 19103 (US).**
- (72) Inventors; and
- (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, Y., Larry [US/US]; 26 Terrier Place, Kendall Park, NJ 08824 (US). DING, Ping [CN/US]; 110 Fountain 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 Makefield 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 "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: **PESTICIDAL (DIHALOPROPENYL)PHENYLALKYL SUBSTITUTED BENZODIOXOLANE AND BENZODIOXOLE DERIVATIVES**



(I)

(57) Abstract: Certain novel (dihalopropenyl)phenylalkyl substituted benzodioxolane and benzodioxane derivatives have provided unexpected insecticidal activity. These compounds are represented by formula I: where R through R<sup>10</sup>, inclusively, x, A, B, y, D, E, G and M are fully described herein. Preferred compounds of the present invention are those wherein the benzofused ring moiety is attached to the remainder of the molecule at the positions designated as 1- or 2-. 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.

**PESTICIDAL (DIHALOPROPENYL)PHENYLALKYL SUBSTITUTED  
BENZODIOXOLANE AND BENZODIOXOLE 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 benzodioxolane and benzodioxole 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.

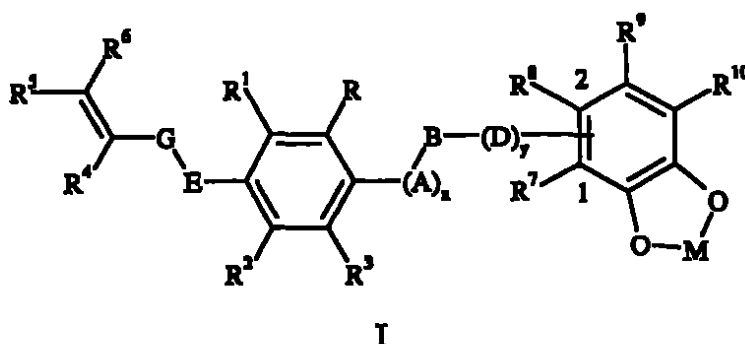
25 A number of patents and publications disclose a variety of dihalopropene  
compounds that are reported to be insecticidally and acaricidally active. For  
example, U.S. Patent 5,922,880 discloses certain dihalopropene compounds  
containing optionally substituted heterocyclic ring groups for use as 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 benzodioxolane and benzodioxole 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 benzodioxolane and benzodioxole derivatives are represented by the following general formula I:



wherein

-R and R<sup>3</sup> are independently selected from hydrogen, halogen, hydroxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)cycloalkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>)alkenyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>)alkynyl, halo(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkoxy, halo(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkylthio, halo(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkylthio, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkylsulfonyl, halo(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkylsulfonyl, cyano, nitro; optionally substituted amino wherein the optional substituent is selected from (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkylcarbonyl and (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkoxycarbonyl; optionally substituted imidazolyl, optionally substituted imidazoliny, optionally substituted oxazoliny, 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

26  
120

dioxanyl,  $-C(=J)-K$ , and  $-C(R^{12})-Q-R^{13}$ , wherein the optional substituent is 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;

5 where

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

10 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 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;

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

$-R^4$  is hydrogen;

$-R^5$  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,

20  $(C_2-C_4)$ 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 $(C_1-C_3)$ 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,

$-x$  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;

30  $-B$  is a bridging group,

\*  $-(CR^{16}R^{17})_x-(CR^{18}R^{19})_y-(CR^{20}R^{21})_z-L-(CR^{22}R^{23})_u-(CR^{24}R^{25})_v-(CR^{26}R^{27})_w$ ,

where

the asterisk denotes attachment at A; 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,

- 5  $R^{16}$  through  $R^{27}$ , inclusively, are independently selected from hydrogen, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl, halo(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl, and (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)cycloalkyl;

t is an integer selected from 0 or 1; and

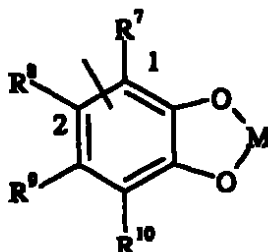
when t is 1,

- 10 L is selected from CH=CH; O, S(O)<sub>p</sub>; OS(O)<sub>2</sub>, S(O)<sub>2</sub>O, NR<sup>28</sup>; N(oxide)R<sup>28</sup>; NR<sup>28</sup>SO<sub>2</sub>; NR<sup>28</sup>C(=O)NR<sup>29</sup>; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; C(=O), OC(=O), NHC(=O); ON=CH; HC=NO; C(=O)O; C(=O)NH; C(=NOR<sup>14</sup>) and [CR<sup>30</sup>R<sup>31</sup>]<sub>z</sub>, where p is as previously described, R<sup>28</sup> and R<sup>29</sup> are independently selected from hydrogen, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkylsulfonyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkylcarbonyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>)alkenyl, and (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>)alkynyl; z is an integer selected from 1 or 2; and R<sup>30</sup> and R<sup>31</sup> are
- 15 independently selected from hydrogen and (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl;

-y is an integer selected from 0 or 1;

and when y is 1,

- D is selected from O; S(O)<sub>p</sub>; and NR<sup>15</sup>, where p and R<sup>15</sup> are as previously described, wherein D is attached to the benzo-fused ring moiety set forth in formula I at
- 20 either of the positions designated 1- or 2-:



where

- 25 -R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> and R<sup>10</sup> are independently selected from hydrogen, halogen, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)cycloalkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>)alkenyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>)alkynyl, halo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy, halo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylthio, halo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylthio, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylsulfonyl, halo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylsulfonyl, cyano, nitro, aryl, alkylcarbonylamino, arylcarbonylamino, and (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxycarbonylamino;

M is selected from -CR<sup>32</sup>R<sup>33</sup>- and -CR<sup>32</sup>R<sup>33</sup>CR<sup>34</sup>R<sup>35</sup>-.

and

when M is  $-\text{CR}^{32}\text{R}^{33}-$ ,  $\text{R}^{32}$  and  $\text{R}^{33}$  are independently selected from halogen, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl, halo(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl and (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl,

and

- 5 when M is  $-\text{CR}^{32}\text{R}^{33}\text{CR}^{34}\text{R}^{35}-$ ,  $\text{R}^{32}$ ,  $\text{R}^{33}$ ,  $\text{R}^{34}$  and  $\text{R}^{35}$  are independently selected from hydrogen, halogen, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl, halo(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl and (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl;

and

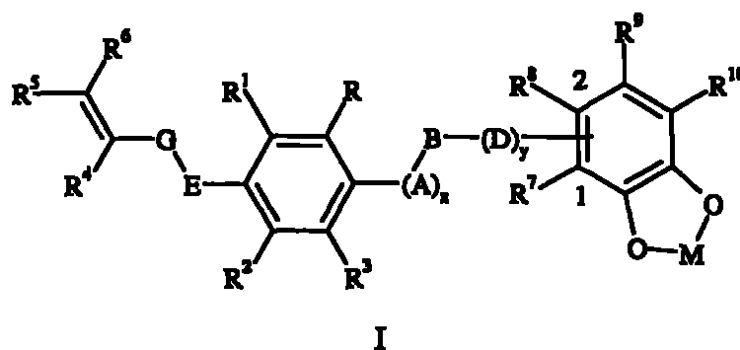
agriculturally acceptable salts thereof.

- 10 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.

### DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

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



wherein

-R and R<sup>3</sup> are independently selected from hydrogen, halogen, hydroxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)cycloalkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>)alkenyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>)alkynyl, halo(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkoxy, halo(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkylthio, halo(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkylthio, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkylsulfonyl, halo(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkylsulfonyl, cyano, nitro; optionally substituted amino wherein the optional substituent is selected from (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkylcarbonyl and (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)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(R<sup>12</sup>)-Q-R<sup>13</sup>, wherein the optional substituent is selected from (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl, halo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)cycloalkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>)alkenyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>)alkynyl, cyano, nitro and aryl;

where

J is selected from O, S, NR<sup>14</sup>, and NOR<sup>14</sup>, where R<sup>14</sup> is hydrogen, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl, halo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl, aryl and aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl;

K is selected from hydrogen, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl, halo(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkylamino and di(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkylamino;

Q is selected from O, S, and NR<sup>14</sup>, where R<sup>14</sup> is as previously described;

R<sup>12</sup> and R<sup>13</sup> are independently selected from hydrogen, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl and halo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl, and R<sup>12</sup> and R<sup>13</sup> may be taken together with -T(CHR<sup>14</sup>)<sub>m</sub>-, where m is an integer of 2 to 4; T is selected from O, S, and NR<sup>14</sup>, where R<sup>14</sup> is as previously described;

-R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are independently selected from hydrogen, halogen and (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl;

-R<sup>4</sup> is hydrogen;

-R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup> are independently selected from halogen;

-E is selected from CH<sub>2</sub>, O, S and NR<sup>15</sup> where R<sup>15</sup> is selected from hydrogen,

(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl, aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)alkenyl(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl, halo(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)alkenyl(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl, di(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkylphosphonate, formyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkylcarbonyl, halo(C<sub>1</sub>-

28  
122

$C_3$ 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  
5 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  $-NR^{15}$ , where p is an integer selected from 0, 1 and  
2, and  $R^{15}$  is as previously described;

10 -B is a bridging group,

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

where

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

15 and

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

$R^{16}$  through  $R^{27}$ , inclusively, are independently selected from hydrogen,  $(C_1-$   
 $C_3)$ alkyl, halo $(C_1-C_3)$ alkyl,  $(C_1-C_3)$ alkoxy $(C_1-C_3)$ alkyl, and  $(C_3-C_6)$ cycloalkyl;

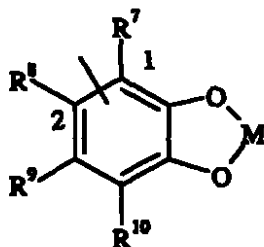
t is an integer selected from 0 or 1; and

20 when t is 1,

L is selected from  $CH=CH$ ; O,  $S(O)_p$ ;  $OS(O)_2$ ,  $S(O)_2O$ ,  $NR^{28}$ ;  $N(oxide)R^{28}$ ;  
 $NR^{28}SO_2$ ;  $NR^{28}C(=O)NR^{29}$ ;  $Si(CH_3)_2$ ;  $C(=O)$ ,  $OC(=O)$ ,  $NHC(=O)$ ;  $ON=CH$ ;  
 $HC=NO$ ;  $C(=O)O$ ;  $C(=O)NH$ ;  $C(=NOR^{14})$  and  $[CR^{30}R^{31}]_z$ , where p is as  
previously described,  $R^{28}$  and  $R^{29}$  are independently selected from hydrogen,  
25  $(C_1-C_3)$ alkyl,  $(C_1-C_3)$ alkylsulfonyl,  $(C_1-C_3)$ alkylcarbonyl,  $(C_2-C_5)$ alkenyl, and  
 $(C_2-C_5)$ alkynyl; z is an integer selected from 1 or 2; and  $R^{30}$  and  $R^{31}$  are  
independently selected from hydrogen and  $(C_1-C_3)$ alkyl;

-y is an integer selected from 0 or 1;  
and when y is 1,

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



where

$-R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  and  $R^{10}$  are independently selected from hydrogen, halogen, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)cycloalkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>)alkenyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>)alkynyl, halo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy, halo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylthio, halo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylthio, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylsulfonyl, halo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylsulfonyl, cyano, nitro, aryl, alkylcarbonylamino, arylcarbonylamino, and (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxycarbonylamino;

M is selected from  $-CR^{32}R^{33}-$  and  $-CR^{32}R^{33}CR^{34}R^{35}-$ ,

and

when M is  $-CR^{32}R^{33}-$ ,  $R^{32}$  and  $R^{33}$  are independently selected from halogen, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl, halo(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl and (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl,

and

when M is  $-CR^{32}R^{33}CR^{34}R^{35}-$ ,  $R^{32}$ ,  $R^{33}$ ,  $R^{34}$  and  $R^{35}$  are independently selected from hydrogen, halogen, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl, halo(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl and (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl;

and

agriculturally acceptable salts thereof.

Preferred species among those compounds set forth above are where R and  $R^3$  are independently selected from halogen and (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl;  $R^1$  and  $R^2$  are hydrogen;  $R^5$  and  $R^6$  are independently selected from chlorine, bromine, and fluorine; E is O; G is (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, 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, 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)<sub>p</sub>; and NR<sup>15</sup>, where p is 0, and  $R^{15}$  is selected from hydrogen, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl, aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)alkenyl(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl, and halo(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)alkenyl(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl, wherein D is attached to the benzo-fused moiety set forth in formula I at the position designated 1- or 2-;  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  and  $R^{10}$  are independently selected from hydrogen, halogen, halo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl and nitro; when M is  $-CR^{32}R^{33}-$ ,

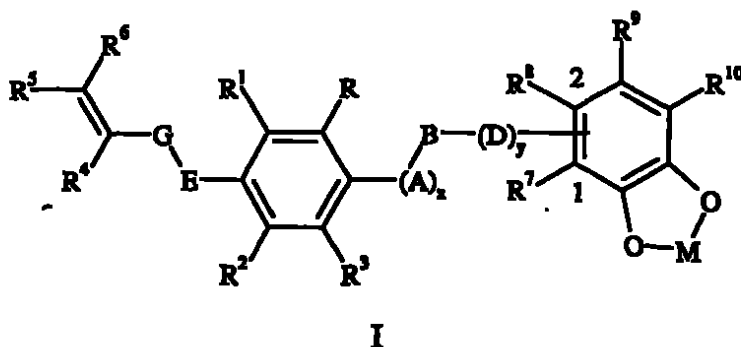
29  
123

$R^{32}$  and  $R^{33}$  are independently selected from halogen and  $(C_1-C_3)$ alkyl, and when M is  $-CR^{32}R^{33}CR^{34}R^{35}-$ ,  $R^{32}$ ,  $R^{33}$ ,  $R^{34}$  and  $R^{35}$  are independently selected from hydrogen, halogen and  $(C_1-C_3)$ alkyl.

Particularly preferred species among those set forth above are those compounds where R and  $R^3$  are independently selected from chlorine and methyl;  $R^5$  and  $R^6$  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; t is 0; D is O;  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  and  $R^{10}$  are independently selected from hydrogen and halogen; and when M is  $-CR^{32}R^{33}-$ ,  $R^{32}$  and  $R^{33}$  are independently selected from fluorine and methyl, and when M is  $-CR^{32}R^{33}CR^{34}R^{35}-$ ,  $R^{32}$ ,  $R^{33}$ ,  $R^{34}$  and  $R^{35}$  are independently selected from hydrogen, fluorine and methyl.

More particularly preferred are those compounds where i) R,  $R^3$ ,  $R^5$  and  $R^6$  are each chlorine; q, r and s are 1; u and v are 0 or 1; w is 0; and M is  $-CR^{32}R^{33}-$  where  $R^{32}$  and  $R^{33}$  are each methyl, and ii) R,  $R^3$ ,  $R^5$  and  $R^6$  are each chlorine; q, r and s are 1; u and v are 0 or 1; w is 0; M is  $-CR^{32}R^{33}CR^{34}R^{35}-$ , where  $R^{32}$ ,  $R^{33}$ ,  $R^{34}$  and  $R^{35}$  are independently selected from hydrogen and fluorine; and especially those where D is attached to the benzo-fused moiety set forth in formula I at the position designated 2-, and  $R^{32}$ ,  $R^{33}$ ,  $R^{34}$  and  $R^{35}$  are each fluorine.

In one aspect the present invention relates to certain new and useful insecticidal and acaricidal compounds, that are (dihalopropenyl)phenylalkyl substituted benzodioxolane derivatives as depicted in formula I:



wherein

- R and  $R^3$  are independently selected from hydrogen, halogen or  $(C_1-C_3)$ alkyl;
- $R^1$  and  $R^2$  are hydrogen;
- E is O; G is  $(CH_2)_n$  where n is 1;

- R<sup>4</sup> is hydrogen;
- R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup> are independently selected from halogen;
- x is 1 and A is O;
- B is a bridging group

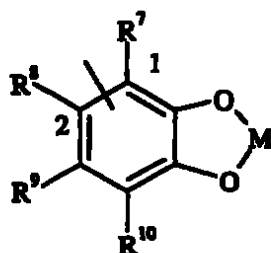


where

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

- 10    when q, r, s, u, v or w are 1 or 2, R<sup>16</sup> through R<sup>27</sup>, 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 of the positions designated 1- or 2-:



- 15    where

-R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> and R<sup>10</sup> are independently selected from hydrogen, halogen and (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl;  
 -M is -CR<sup>32</sup>R<sup>33</sup>- where R<sup>32</sup> and R<sup>33</sup> are independently selected from halogen and (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl;

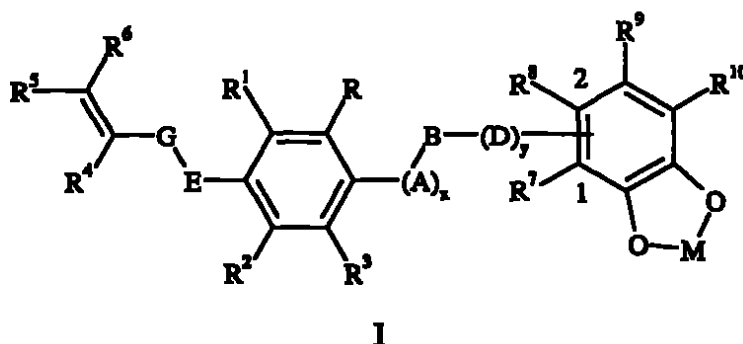
- 20    and

agriculturally acceptable salts thereof.

- Preferred species among benzodioxolane compounds set forth above are where R and R<sup>3</sup> are independently selected from chlorine and methyl; R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup> 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; R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> and R<sup>10</sup> are independently selected from hydrogen and halogen; and R<sup>32</sup> and R<sup>33</sup> are independently selected from fluorine and methyl.
- 25

Particularly preferred benzodioxolane compounds are those where R, R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup> are each chlorine; q, r and s are 1; u and v are 0 or 1; w is 0; and R<sup>32</sup> and R<sup>33</sup> are each methyl.

In another aspect the present invention relates to certain new and useful insecticidal and acaricidal compounds, that are (dihalopropenyl)phenylalkyl substituted benzodioxane derivatives as depicted in formula I:



wherein

-R and R<sup>3</sup> are independently selected from hydrogen, halogen or (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl;

-R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are hydrogen;

-E is O; G is (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> where n is 1;

-R<sup>4</sup> is hydrogen;

-R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup> are independently selected from halogen;

-x is 1 and A is O;

-B is a bridging group

\* -(CR<sup>16</sup>R<sup>17</sup>)<sub>q</sub>-(CR<sup>18</sup>R<sup>19</sup>)<sub>r</sub>-(CR<sup>20</sup>R<sup>21</sup>)<sub>s</sub>-I<sub>t</sub>-(CR<sup>22</sup>R<sup>23</sup>)<sub>u</sub>-(CR<sup>24</sup>R<sup>25</sup>)<sub>v</sub>-(CR<sup>26</sup>R<sup>27</sup>)<sub>w</sub>,

where

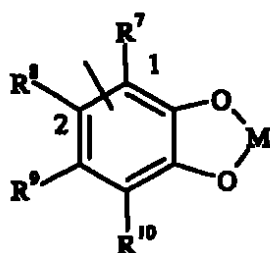
the asterisk denotes attachment at A; q, r, s, u, v and w are integers independently selected from 0, 1 and 2; and t is 0;

and

when q, r, s, u, v or w are 1 or 2, R<sup>16</sup> through R<sup>27</sup>, 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 of the positions designated 1- or 2-:



where

$-R^7, R^8, R^9$  and  $R^{10}$  are independently selected from hydrogen, halogen and  $(C_1-C_4)$ alkyl;

- 5  $-M$  is  $-CR^{32}R^{33}CR^{34}R^{35}-$  where  $R^{32}, R^{33}, R^{34}$  and  $R^{35}$  are independently selected from hydrogen, halogen and  $(C_1-C_3)$ alkyl;

and

agriculturally acceptable salts thereof.

- Preferred species among benzodioxane compounds set forth above are where
- 10  $R$  and  $R^5$  are independently selected from chlorine and methyl;  $R^5$  and  $R^6$  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;  $R^7, R^8, R^9$  and  $R^{10}$  are independently selected from hydrogen and halogen; and  $R^{32}, R^{33}, R^{34}$  and  $R^{35}$  are independently selected from hydrogen, fluorine and methyl.

- 15 Particularly preferred benzodioxane compounds are those where  $R, R^3, R^5$  and  $R^6$  are each chlorine;  $q, r$  and  $s$  are 1;  $u$  and  $v$  are 0 or 1;  $w$  is 0; and  $R^{32}, R^{33}, R^{34}$  and  $R^{35}$  are independently selected from hydrogen and fluorine; and especially those where  $D$  is attached to the benzo-fused moiety set forth in formula I at the position designated 2, and  $R^{32}, R^{33}, R^{34}$  and  $R^{35}$  are each fluorine.

- 20 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
- 25 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.

3T

125

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

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

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

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

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

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

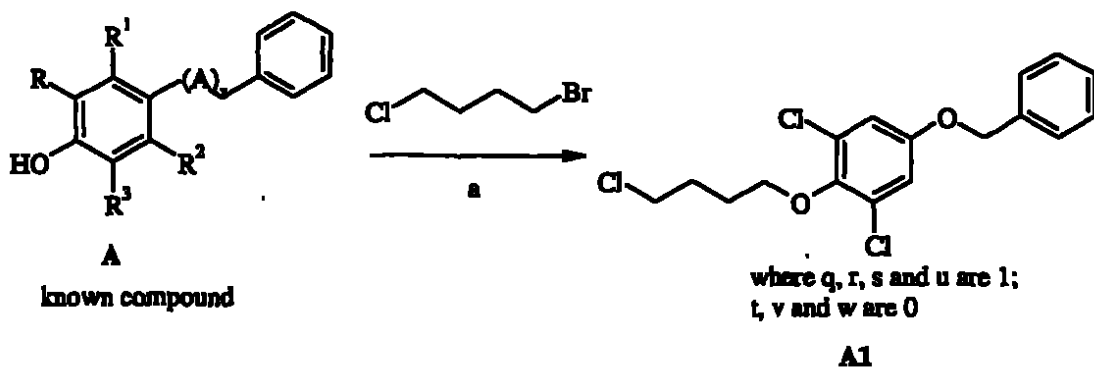
As used in this specification and unless otherwise indicated the substituent terms "alkyl" and "alkoxy", used alone or as part of a larger moiety, includes straight or branched chains of at least one or two carbon atoms, as appropriate to the substituent, and preferably up to 12 carbon atoms, more preferably up to ten carbon atoms, most preferably up to seven carbon atoms. The term "alkenyl" and "alkynyl" used alone or as part of a larger moiety, includes straight or branched chains of at least two carbon atoms containing at least one carbon-carbon double bond or triple bond, and preferably up to 12 carbon atoms, more preferably up to ten carbon atoms, most preferably up to seven carbon atoms. The term "aryl" refers to an aromatic ring structure, including fused rings, having six to ten carbon atoms, for example, phenyl or naphthyl. The term "heteroaryl" refers to an aromatic ring structure, including fused rings, in which at least one of the atoms is other than carbon, for example, without limitation, sulfur, oxygen, or nitrogen. The term "GC analysis" refers to gas chromatographic analysis of, while the term "TLC analysis" refers to thin layer chromatographic analysis of, for example a reaction mixture. The term "HPLC" refers to high pressure liquid chromatography, as it relates to, for example a method of separating components from a reaction mixture. The term "DMF" refers to N,N-dimethylformamide. The term "THF" refers to tetrahydrofuran. The term "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 R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup>, may be the same or they may be different within the group that the selection is made.

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

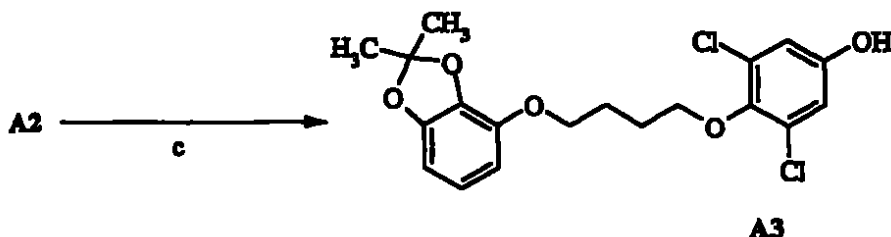
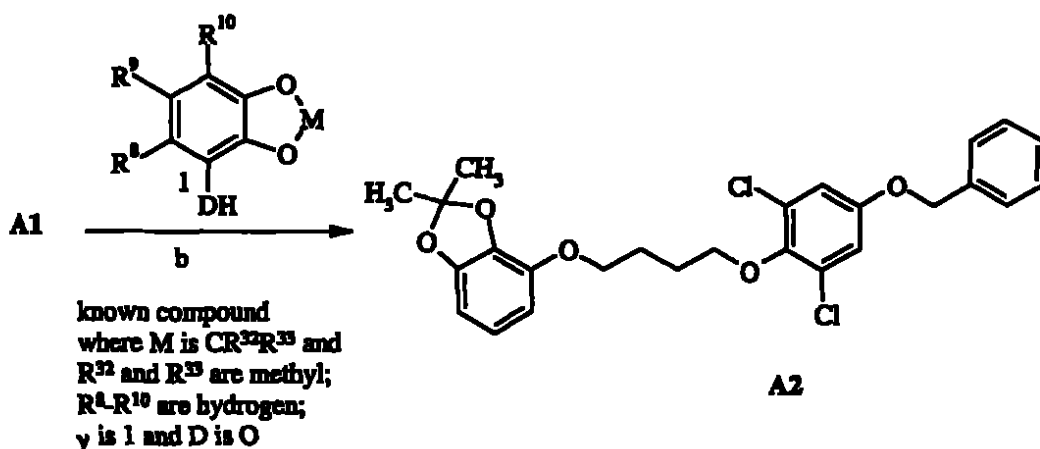
32  
126

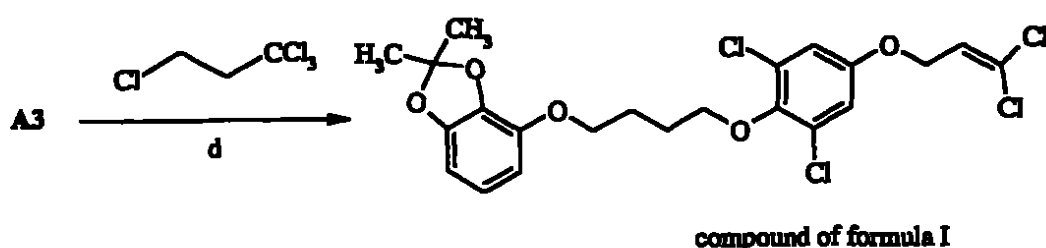
Scheme 1 below illustrates a general procedure for synthesizing compounds of formula I where, for example  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^9$ , and  $R^{10}$  are hydrogen;  $R$ ,  $R^3$ ,  $R^5$  and  $R^6$  are chloro;  $q$ ,  $r$ ,  $s$ ,  $t$ ,  $u$ ,  $v$  and  $w$  are 0 or 1, and when  $q$ ,  $r$ ,  $s$ ,  $u$ ,  $v$  and  $w$  are 1,  $R^{16}$  through  $R^{27}$ , inclusively, are hydrogen;  $x$  and  $y$  are 1;  $A$ ,  $D$  and  $E$  are O, and  $G$  is  $(CH_2)_n$  where  $n$  is 1; and  $M$  is  $CR^{32}R^{33}$  where a 2,2-dimethylbenzo[d]1,3-dioxolan-4-yl derivative was prepared:

Scheme 1



10



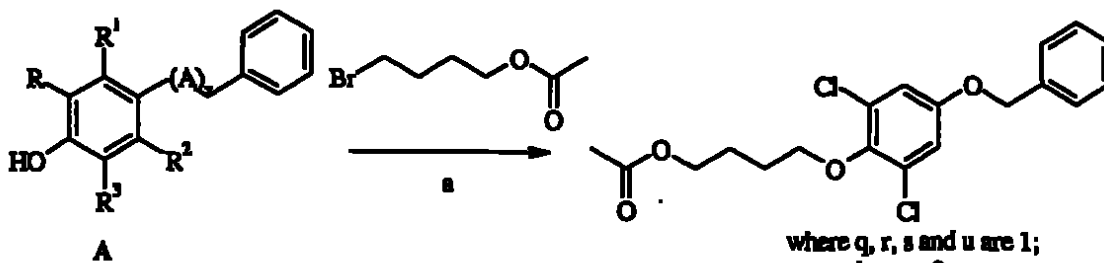


a)  $K_2CO_3$ /DMF/RT b)  $K_2CO_3$ /DMF/80 °C c)  $H_2$ /10%Pd on carbon/EtOH d)  $K_2CO_3$ /DMF/80 °C

- 5 As depicted in scheme 1, for example the known compound 2,6-dichloro-4-phenylmethoxyphenol (A) was reacted with a haloalkane of suitable chain length, such as 1-bromo-4-chlorobutane, under basic conditions, affording the corresponding 4-chlorobutoxy derivative (A1). Intermediate (A1) was in turn was reacted under basic conditions with the known hydroxy compound 2,2-
- 10 dimethylbenzo[d]1,3-dioxolan-4-ol yielding the corresponding coupled compound 2-[4-(2,2-dimethylbenzo[d]1,3-dioxolan-5-oxy)butoxy]-1,3-dichloro-5-(phenylmethoxy)benzene (A2). Intermediate (A2) wha then treated with hydrogen gas under catalytic hydrogenation conditions, providing the deprotected intermediate 4-[4-(2,2-dimethylbenzo[d]1,3-dioxolan-5-yloxy)butoxy]-3,5-dichlorophenol (A3).
- 15 Intermediate (A3) was then reacted with 1,1,1,3-tetrachloropropane, affording a compound of formula I, such as 5-(3,3-Dichloroprop-2-enyloxy)-2-[4-(2,2-dimethylbenzo[d]1,3-dioxolan-4-yloxy)butoxy]-1,3-dichlorobenzene. Example 1 set forth below describes in detail the method by which compounds of formula I were prepared as shown in scheme 1.

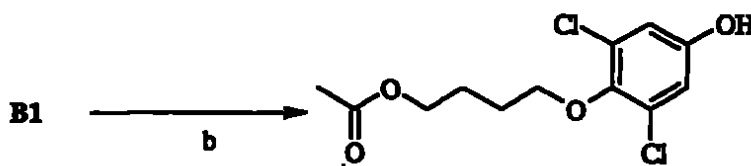
- 20 Scheme 2 below illustrates a general procedure for synthesizing compounds of formula I where, for example where  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$  and  $R^9$  are hydrogen;  $R$ ,  $R^3$ ,  $R^5$  and  $R^6$  are chloro; q, r s, t, u, v and w are 0 or 1, and when q, r s, u, v and w are 1,  $R^{16}$  through  $R^{27}$ , inclusively, are hydrogen; x and y are 1; A, D and E are O, and G is  $(CH_2)_n$  where n is 1, and M is  $CR^{32}R^{33}CR^{34}R^{35}$  where a 2,2,3,3-tetrafluorobenzo[3,4-
- 25 e]1,4-dioxan-6-yl derivative was prepared:

**Scheme 2**

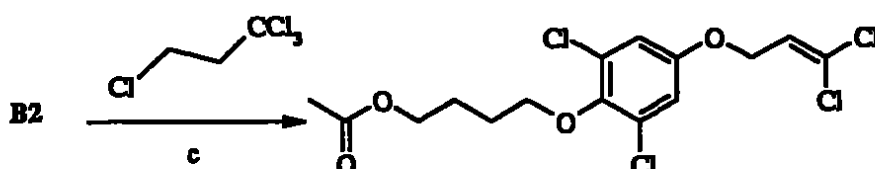


**A**  
known compound  
where R and R<sup>3</sup> are chlorine;  
R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are hydrogen; x is  
1 and A is O

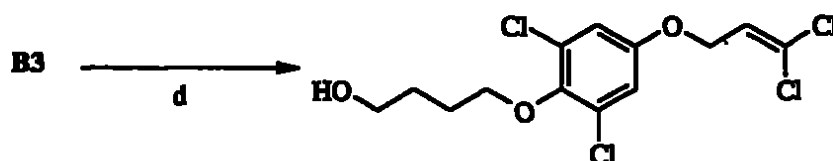
**B1**



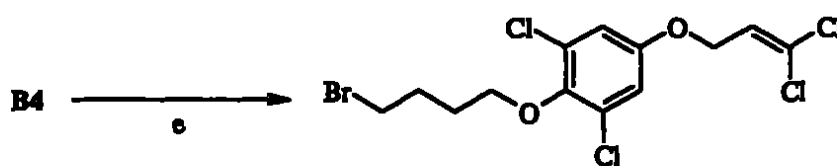
**B2**



**B3**



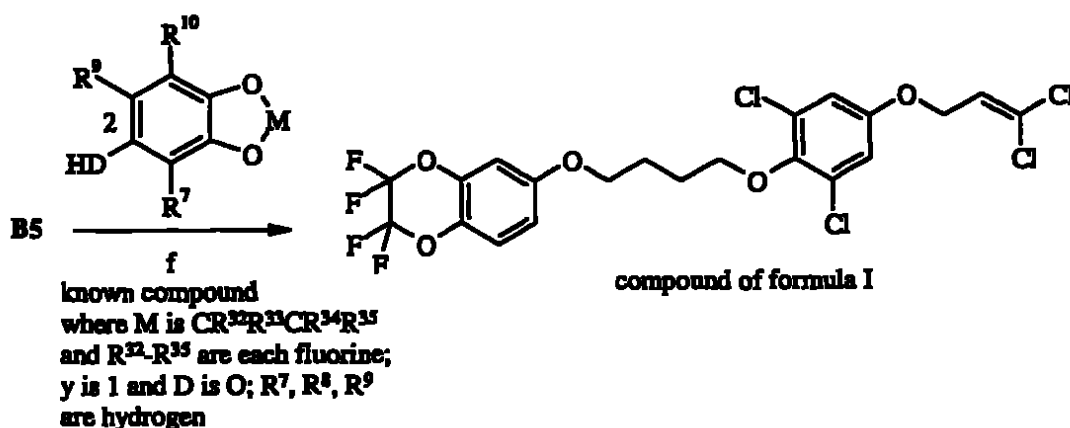
**B4**



**B5**

5

10



a) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/DMF/80 °C b) H<sub>2</sub>/10%Pd on carbon/EtOH c) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/DMF/80 °C d) NaOH/MeOH  
e) CBr<sub>4</sub>/Ph<sub>3</sub>P/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> f) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/DMF/50 °C

5

As depicted in scheme 2, the known compound 2,6-dichloro-4-phenylmethoxyphenol was reacted under basic conditions with, for example a haloalkyl ester such as of 4-bromobutyl acetate, affording the corresponding ester (B1), for example 4-[2,6-dichloro-4-(phenylmethoxy)phenoxy]butyl acetate.

- 10 Intermediate (B1) was in turn deprotected by treating it with hydrogen gas under catalytic hydrogenation conditions, providing intermediate (B2). Intermediate (B2) then treated with, for example 1,1,1,3-tetrachloropropane, under basic conditions, affording the corresponding intermediate (B3), which was in turn reduced with strong base, providing an alcohol intermediate (B4), for example 4-[4-(3,3-dichloro-2-propenyloxy)-2,6-dichlorophenoxy]butan-1-ol. Intermediate (B4) was brominated (B5), then reacted with, for example the known compound 2,2,3,3-tetrafluorobenzo[3,4-e]1,4-dioxan-6-ol, affording compounds of formula I. Example 2 set forth below describes in detail the method by which compounds of formula I were prepared as shown in scheme 2.

20

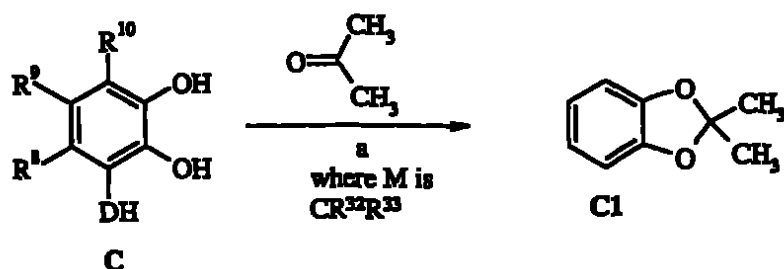
Scheme 3 below illustrates a general procedure for synthesizing compounds of formula I as depicted in scheme 1, except a 2,2-dimethylbenzo[d][1,3]dioxolan-5-yl derivative was prepared:

### Scheme 3

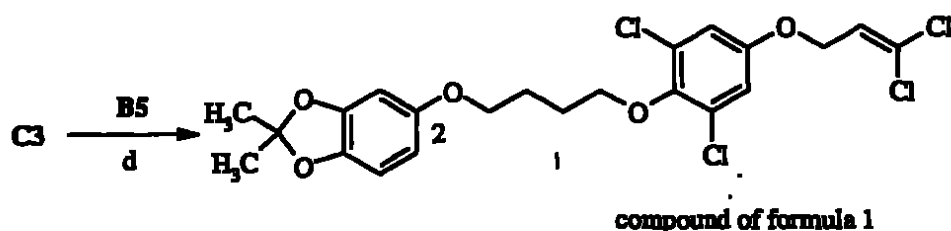
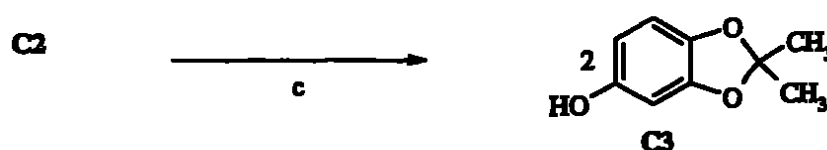
25

34

128



where R<sup>7</sup>-R<sup>10</sup> are hydrogen  
y is 1, D is O catechol



a) acetone/p-TSA/toluene/reflux b) Pb(OAc)<sub>4</sub>/HOAc c) KOH/H<sub>2</sub>O/MeOH d) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/18-C-6/DMF

10

As depicted in Scheme 3; catechol was cyclized with acetone under catalytic conditions, affording the corresponding 2,2-dimethylbenzo[d][1,3]dioxolane (C1). Intermediate (C1) was then treated with for example lead tetraacetate under acidic conditions, yielding the corresponding 2,2-dimethylbenzo[3,4-d][1,3]dioxolan-5-yl acetate (C2). Intermediate (C2) was then deprotected with strong base, providing a phenolic intermediate (C3), which was in turn reacted with intermediate (B5), as taught in scheme 2, affording a compound of formula I. Example 3 set forth below describes in detail the method by which compounds of formula I were prepared as shown in scheme 3.

20

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  
5 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  
10 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  
15 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  
20 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  
25 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  
30 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.

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

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

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

boiling dispersant solvent carrier may also be used. Water-soluble or water-dispersible granules are free flowing, non-dusty, and readily water-soluble or water-miscible. In use by the farmer on the field, the granular formulations, emulsifiable concentrates, flowable concentrates, aqueous emulsions, solutions, etc., may be  
5 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%.

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  
10 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  
15 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  
20 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-  
25 (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 ("MCPP"); ureas such as N,N-dimethyl-N'-[4-(1-methylethyl)phenyl]urea ("isoproturon"); imidazolinones such as 2-[4,5-dihydro-4-methyl-4-(1-methylethyl)-5-oxo-1H-  
30 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-pyridinecarboxylic acid ("imazethapyr"), and (+/-)-2-[4,5-dihydro-4-methyl-4-(1-methylethyl)-5-oxo-1H-imidazol-2-yl]-3-quinolinecarboxylic acid ("imazaquin"); diphenyl ethers such as 5-[2-chloro-4-(trifluoromethyl)phenoxy]-2-nitrobenzoic acid ("acifluorfen"), methyl 5-(2,4-dichlorophenoxy)-2-nitrobenzoate ("bifenox"), and 5-[2-chloro-4-(trifluoromethyl)phenoxy]-N-(methylsulfonyl)-2-nitrobenzamide ("fomasafen"); hydroxybenzonitriles such as 4-hydroxy-3,5-diiodobenzonitrile ("ioxynil") and 3,5-dibromo-4-hydroxybenzonitrile ("bromoxynil"); sulfonylureas such as 2-[[[(4-chloro-6-methoxy-2-pyrimidinyl)amino]carbonyl]amino]sulfonyl]benzoic acid ("chlorimuron"), 2-chloro-N-[[[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)amino]carbonyl]benzenesulfonamide (achlorosulfuron"), 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"); arenecarboxylic acids such as 3,6-dichloro-2-methoxybenzoic acid ("dicamba"); pyridyloxyacetic acids such as [[(4-amino-3,5-dichloro-6-fluoro-2-pyridinyl)oxy]acetic acid ("fluroxypyr"), and other herbicides.

When the active insecticidal compounds of the present invention are used in combination with one or more of second compounds, e.g., with other pesticides such as other insecticides, the other insecticides include, for example: organophosphate insecticides, such as chlorpyrifos, diazinon, dimethoate, malathion, parathion-methyl, and terbufos; pyrethroid insecticides, such as fenvalerate, deltamethrin, fenpropathrin, cyfluthrin, flucythrinate, *alpha*-cypermethrin, bifenthrin, 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, gluazatine, PCNB, pencycuron, quintozone, tricylamide, and validamycin; inorganic fungicides, such as copper and sulphur products, and other fungicides.

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

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

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)-2-[4-(2,2-dimethylbenzo[d]1,3-dioxolan-4-yloxy)butoxy]-1,3-dichlorobenzene (Compound 2 in table below)

5

Step A            Synthesis of 2,2-dimethylbenzo[d]1,3-dioxolan-4-ol as an Intermediate

A stirred mixture of 10.0 grams (0.079 mole) of benzene-1,2,3-triol, 20 mL (0.163 mole) of 2,2-dimethoxypropane and 1.0 gram (catalyst) of Amberlite® IR-120 (plus) ion exchange resin in 50 mL of toluene was warmed to 100 °C, where it was maintained during an 18 hour period. After this time the reaction mixture was concentrated under reduced pressure to a residual solid. The solid was triturated with three 50 mL portions of methylene chloride. The combined organic extracts were concentrated under reduced pressure to a residual solid, which was then dissolved in methylene chloride and subjected to column chromatography on silical gel. Elution was accomplished with 1:4 ethyl acetate:hexane. A second column chromatography as described above was needed to purify the solid. In each chromatography, the appropriate fractions were combined and concentrated under reduced pressure, ultimately yielding 5.3 grams of the subject compound. The NMR spectrum was consistent with the proposed structure.

20

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

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

30

35

38  
132

yielding 6.7 grams of the subject compound. The NMR spectrum was consistent with the proposed structure.

Step C      Synthesis of 2-[4-(2,2-dimethylbenzo[d]1,3-dioxolan-5-oxy)butoxy]-1,3-dichloro-5-(phenylmethoxy)benzene as an Intermediate

5      A stirred solution of 0.3 gram (0.00083 mole) of 1,3-dichloro-2-(4-chlorobutoxy)-5-(phenylmethoxy)benzene, 0.17 gram (0.00100 mole) of 2,2-dimethylbenzo[d]1,3-dioxolan-4-ol, and 0.17 gram (0.00125 mole) of potassium carbonate in 10 mL of DMF was heated at 80 °C for about 18 hours. After this time,  
10      the reaction mixture was cooled and 30 mL of water was added. The mixture was then extracted with three 20 mL portions of diethyl ether. The combined extracts were washed with 20 mL of an aqueous solution saturated with sodium chloride. The organic layer was dried with sodium sulfate, filtered, and concentrated under reduced pressure to a residue. The residue was purified with column  
15      chromatography on silica gel using 1:1 methylene chloride:hexane as an eluant. The appropriate fractions were combined and concentrated under reduced pressure, yielding 0.29 gram of the subject compound. The NMR spectrum was consistent with the proposed structure.

20      Step D      Synthesis of 4-[4-(2,2-dimethylbenzo[d]1,3-dioxolan-5-yloxy)butoxy]-3,5-dichlorophenol as an Intermediate

    A mixture of 0.29 gram (0.59 millimole) of, 2-[4-(2,2-dimethylbenzo[d]1,3-dioxolan-5-oxy)butoxy]-1,3-dichloro-5-(phenylmethoxy)benzene and 0.05 gram (catalyst) of 10% palladium on carbon in 50 mL of ethanol was subjected to  
25      hydrogenation conditions using a Parr Hydrogenator, yielding 0.24 gram of the subject compound. The NMR spectrum was consistent with the proposed structure.

Step E      Synthesis of Compound 2

    A stirred solution of 0.24 gram (0.59 millimole) of 4-[4-(2,2-dimethylbenzo[d]1,3-dioxolan-5-yloxy)butoxy]-3,5-dichlorophenol, 0.13 gram (0.71 millimole) of 1,1,1,3-tetrachloropropane, and 0.16 gram (1.18 millimole) of potassium carbonate in 8 mL of DMF was heated at 80 °C during a 16 hour period. After this time, the reaction mixture was cooled, and then it was poured into 20 mL of water. The mixture was saturated with solid sodium chloride and extracted with  
35      three 10 mL portions of diethyl ether. The combined extracts were washed with 10

mL of water and dried with sodium sulfate. The mixture was filtered, and the filtrate was concentrated under reduced pressure to a residue. The residue was purified with column chromatography on silica gel using 1:1 methylene chloride:hexane as an eluant. The appropriate fractions were combined and concentrated under reduced pressure, yielding 0.13 gram of compound 2. 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-[4-(2,2,3,3-tetrafluorobenzo[3,4-e]1,4-dioxan-6-yloxy)butoxy]benzene (Compound 9 in table below)

**Step A**            Synthesis of 4-[2,6-dichloro-4-(phenylmethoxy)phenoxy]butyl acetate as an Intermediate

This compound was prepared in a manner analogous to that set forth in Step B of Example 1, using 25 grams (0.093 mole) of 2,6-dichloro-4-phenylmethoxyphenol (known compound), 19.5 grams (0.10 mole) of 4-bromobutyl acetate and 19.4 grams (0.14 mole) of potassium carbonate in 400 mL of DMF, differing in that the reaction mixture was warmed to 80 C, where it was maintained prior to work-up. The crude reaction product 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 33.1 grams of compound the subject compound. The NMR spectrum was consistent with the proposed structure.

**Step B**            Synthesis of 4-(2,6-dichloro-4-hydroxyphenoxy)butyl acetate as an Intermediate

This compound was prepared in a manner analogous to that set forth in Step D of Example 1, using excess hydrogen gas, 33.0 grams (0.086 mole) of 4-[2,6-dichloro-4-(phenylmethoxy)phenoxy]butyl acetate and 0.05 gram (catalyst) of 10% palladium on carbon in 350 mL of ethanol. The yield of the subject compound was 25.4 grams. The NMR spectrum was consistent with the proposed structure.

**Step C**            Synthesis of 4-[4-(3,3-dichloroprop-2-enyloxy)-2,6-dichlorophenoxy]butyl acetate as an Intermediate

This compound was prepared in a manner analogous to that set forth in Step E of Example 1, using 25.3 grams (0.086 mole) of 4-(2,6-dichloro-4-hydroxyphenoxy)butyl acetate, 19.5 grams (0.1 mole) of 1,1,1,3-tetrachloropropane, and 18 grams (0.13 mole) of potassium carbonate in 250 mL of DMF was heated at 80 °C during a 16 hour period. The crude reaction product 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 27.1 grams of the subject compound. The NMR spectrum was consistent with the proposed structure.

10

Step D                      Synthesis                      of                      4-[4-(3,3-dichloro-2-propenyloxy)-2,6-dichlorophenoxy]butan-1-ol as an Intermediate

Twenty seven grams (0.067 mole) of 4-[4-(3,3-dichloroprop-2-enyloxy)-2,6-dichlorophenoxy]butyl acetate was stirred and a solution of 5.4 grams (0.134 mole) of sodium hydroxide in 300 mL of methanol was added portion-wise. Upon completion of addition the reaction mixture was stirred at ambient temperature during a two hour period. After this time the reaction mixture was stirred with 400 mL of water and was neutralized with concentrated hydrochloric acid. The neutral mixture was extracted with four 150 mL portions of diethyl ether, and the combined extracted were washed with one 150 mL portion of an aqueous solution saturated with sodium chloride. The organic layer was dried with sodium sulfate, filtered, and the filtrate was concentrated under reduced pressure to a residue, yielding 22.5 grams of the subject compound. The NMR spectrum was consistent with the proposed structure.

25

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

A stirred solution of 22.3 grams (0.062 mole) of 4-[4-(3,3-dichloro-2-propenyloxy)-2,6-dichlorophenoxy]butan-1-ol and 20.6 grams (0.062 mole) of carbon tetrabromide in 250 mL of methylene chloride was cooled to 10 °C and 17.9 grams (0.068 mole) of triphenylphosphine was added in one portion. Upon completion of addition the reaction mixture was warmed to ambient temperature where it stirred during an 18 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 25 % methylene chloride in hexane as an eluant. The appropriate fractions were combined and concentrated under reduced pressure, yielding 21.3 grams of the subject compound. The NMR spectrum was consistent with the proposed structure.

5

#### Step F            Synthesis of Compound 9

This compound was prepared in a manner analogous to that set forth in Step B of Example 1, using 0.21 gram (0.50 millimole) of 1-[4-(3,3-dichloroprop-2-enyloxy)-2,6-dichlorophenoxy]-4-bromobutane, 0.12 gram (0.55 millimole) of 2,2,3,3-tetrafluorobenzo[3,4-*c*]1,4-dioxan-6-ol (known compound) and 0.08 gram (0.55 millimole) of potassium carbonate in 4 mL of DMF, differing in that the reaction mixture was warmed to 50 C, where it was maintained prior to work-up. The crude reaction product 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 0.21 gram of compound 9. The NMR spectrum was consistent with the proposed structure.

20

#### Example 3

This example illustrates one protocol for the preparation of 5-{4-[4-(3,3-dichloroprop-2-enyloxy)-2,6-dichlorophenoxy]butoxy}-2,2-dimethylbenzo[d]1,3-dioxolane (Compound 4 in table below)

#### 25    Step A            Synthesis of 2,2-dimethylbenzo[d]1,3-dioxolane as an Intermediate

Under a nitrogen atmosphere, a solution of 10.0 grams (0.091 mole) of catechol in 100 mL of toluene and 100 mL of acetone was stirred and 0.01 gram (catalyst) of *para*-toluenesulfonic acid was added in one portion. Upon completion of addition the reaction mixture was warmed to reflux where it was maintained during a 48 hour period. After this time the reaction mixture was cooled to ambient temperature, then it was concentrated under reduced pressure to a residue. The residue was purified with column chromatography on silica gel using petroleum ether as an eluant. The appropriate fractions were combined and concentrated under reduced pressure, yielding 3.3 grams of the subject compound. The NMR spectrum was consistent with the proposed structure.

35

**Step B      Synthesis of 2,2-dimethylbenzo[3,4-d]1,3-dioxolan-5-yl acetate as an Intermediate**

Under a nitrogen atmosphere, stirred solution of 3.3 grams (0.022 mole) of 2,2-dimethylbenzo[d]1,3-dioxolane and 19.5 grams (0.044 mole) of lead tetraacetate in 100 mL of acetic acid was warmed to 80 °C where it was maintained during an 18 hour period. After this time the reaction mixture was cooled to ambient temperature and concentrated under reduced pressure to a residue. The residue was dissolved in 500 mL of ethyl acetate and washed with 250 mL of water. The water layer was in turn washed with two 150 mL portions of ethyl acetate. The combined ethyl acetate layer and washes were 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 petroleum ether and finally 1% diethyl ether in petroleum ether as eluants. The appropriate fractions were combined and concentrated under reduced pressure, yielding 0.6 gram of the subject compound. The NMR spectrum was consistent with the proposed structure.

**Step C      Synthesis of 2,2-dimethylbenzo[d]1,3-dioxolan-5-ol as an Intermediate**

A solution of 0.6 gram (0.003 mole) of 2,2-dimethylbenzo[3,4-d]1,3-dioxolan-5-yl acetate in 5 mL of methanol was stirred and a solution of 1.1 grams (0.02 mole) of potassium hydroxide in 5 mL of water was added in one portion. Upon completion of addition the reaction mixture was stirred at ambient temperature during a two hour period. After this time the reaction mixture was diluted with 50 mL of water and acidified with concentrated hydrochloric acid. The mixture was then extracted with two 100 mL portions of ethyl acetate. The combined extracts were dried with sodium sulfate, filtered and concentrated under reduced pressure, yielding 0.36 gram of the subject compound. The NMR spectrum was consistent with the proposed structure.

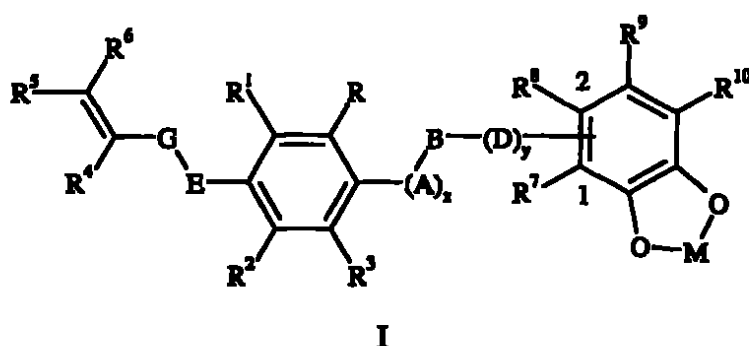
**Step D      Synthesis of Compound 4**

This compound was prepared in a manner analogous to that set forth in Step B of Example 1, differing in that 0.1 gram (catalyst) of 18-Crown-6 was used, in addition to 0.3 gram (0.0007 mole) of 1-[4-(3,3-dichloroprop-2-enyloxy)-2,6-

dichlorophenoxy]-4-bromobutane (prepared as in Step A through Step E of Example 2), 0.12 gram (0.0007 mole) of 2,2-dimethylbenzo[d]1,3-dioxolan-5-ol and 0.19 gram (0.0014 mole) of potassium carbonate in 10 mL of DMF. The crude product was purified in two steps, first by column chromatography on alumina (activity III) using methylene chloride as an eluant. The appropriate fractions were combined and concentrated under reduced pressure to a residue. As a second step in the purification process, the residue was applied to a silica gel thin layer preparative plate and eluted with methylene chloride. The appropriate band was collected, which yielded compound 4. 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  
Benzodioxolane and Benzodioxane Derivatives



where B is a bridging group of the formula:



where  $R^1, R^2, R^4, R^9$ , and  $R^{10}$  are hydrogen;  $R, R^3, R^5$  and  $R^6$  are chloro;  $q, r, s, t, u, v$  and  $w$  are 0 or 1, where when  $q, r, s, u, v$  and  $w$  are 1,  $R^{16}$  through  $R^{27}$ , inclusively, are hydrogen;  $x$  and  $y$  are 1;  $A, D$  and  $E$  are O, and  $G$  is  $(CH_2)_n$  where  $n$  is 1; providing compounds as set forth below:

where  $M$  is  $CR^{32}R^{33}$

41  
135

| Cmpd.<br>No. | Equal<br>to 1 | Equal<br>to 0 | Point of Attachment<br>to Benzo-fused<br>Ring | R <sup>7</sup> | R <sup>8</sup> | R <sup>32</sup> | R <sup>33</sup> |
|--------------|---------------|---------------|-----------------------------------------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|
| 1            | q, r, s, u    | t, v, w       | 1                                             | —              | H              | H               | H               |
| 2            | q, r, s, u    | t, v, w       | 1                                             | —              | H              | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> |
| 3            | q, r, s, u    | t, v, w       | 2                                             | H              | —              | H               | H               |
| 4            | q, r, s, u    | t, v, w       | 2                                             | H              | —              | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> |

5 where R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup> and R<sup>9</sup> are hydrogen; R, R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup> are chloro; q, r, s, t, u, v and w are 0 or 1, where when q, r, s, u, v and w are 1, R<sup>16</sup> through R<sup>27</sup>, inclusively, are hydrogen; x and y are 1; A, D and E are O, and G is (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> where n is 1; providing compounds as set forth below:

10 where M is CR<sup>32</sup>R<sup>33</sup>CR<sup>34</sup>R<sup>35</sup>

| Cmpd.<br>No. | Equal<br>to 1 | Equal<br>to 0 | Point of<br>Attachment<br>to Benzo-<br>fused Ring | R <sup>7</sup> | R <sup>8</sup> | R <sup>10</sup> | R <sup>32</sup> | R <sup>33</sup> | R <sup>34</sup> | R <sup>35</sup> |
|--------------|---------------|---------------|---------------------------------------------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 5            | q, r, s, u    | t, v, w       | 1                                                 | —              | H              | H               | H               | H               | H               | H               |
| 6            | q, r, s, u    | t, v, w       | 1                                                 | —              | Cl             | H               | H               | H               | H               | H               |
| 7            | q, r, s, u    | t, v, w       | 1                                                 | —              | H              | Cl              | H               | H               | H               | H               |
| 8            | q, r, s, u    | t, v, w       | 2                                                 | H              | —              | H               | H               | H               | H               | H               |
| 9            | q, r, s, u    | t, v, w       | 2                                                 | H              | —              | H               | F               | F               | F               | F               |
| 10           | q, r, s, u, v | t, w          | 1                                                 | —              | H              | H               | H               | H               | H               | H               |
| 11           | q, r, s, u, v | t, w          | 1                                                 | —              | Cl             | H               | H               | H               | H               | H               |
| 12           | q, r, s, u, v | t, w          | 2                                                 | H              | —              | F               | F               | F               | F               | F               |

15 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:

| Characterizing Data |                                                                               |                |           |                                                                               |                |
|---------------------|-------------------------------------------------------------------------------|----------------|-----------|-------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| Cmpd. No.           | Emperical Formulae                                                            | Physical State | Cmpd. No. | Emperical Formulae                                                            | Physical State |
| 1                   | C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>5</sub>                | Liquid         | 2         | C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>5</sub>                | Oil            |
| 3                   | C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>5</sub>                | Oil            | 4         | C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>5</sub>                | Solid          |
| 5                   | C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>5</sub>                | Oil            | 6         | C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>5</sub> O <sub>5</sub>                | Oil            |
| 7                   | C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>5</sub> O <sub>5</sub>                | Oil            | 8         | C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>5</sub>                | Oil            |
| 9                   | C <sub>21</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>4</sub> F <sub>4</sub> O <sub>5</sub> | Oil            | 10        | C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>5</sub>                | Oil            |
| 11                  | C <sub>22</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>5</sub> O <sub>5</sub>                | Oil            | 12        | C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>4</sub> F <sub>4</sub> O <sub>5</sub> | Oil            |

Candidate insecticides were evaluated for activity against the tobacco  
5 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  
10 with candidate insecticide.

For a determination of insecticidal activity, solutions of the candidate insecticides were prepared for testing using a Packard 204DT Multiprobe<sup>®</sup> Robotic System (Packard Instrument Company, 800 Research Parkway, Meriden, CT 06450), in which the robot first diluted a standard 50 millimolar DMSO solution of  
15 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,  
20 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-  
25 multiples of the standard 50 millimolar DMSO solution of candidate insecticide.

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

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

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

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

20 **Table 3**  
**Insecticidal Activity of Certain (Dihaloropenyl)phenylalkyl Substituted**  
**Benzodioxolane**  
**and Benzodioxole Derivatives When Applied to the Surface of the Diet of Tobacco**  
**Budworm (*Heliothis virescens* [Fabricius])**

| Cmpd.<br>No. | Percent<br>Mortality | Percent Growth<br>Inhibition | Cmpd.<br>No. | Percent<br>Mortality | Percent Growth<br>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                          |

**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  
30 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 octylphenoxypolyethoxyethanol in distilled water. Four replicates, each containing one chick pea plant, for each rate of application of test compound were sprayed. The treated plants were transferred to a hood where they were kept until the spray had dried.

The four chick pea plants for each replicate treated with test compound as described above were removed from their pots by cutting the stems just above the soil line. The excised leaves and stems from the four plants in each replicate were placed in individual 237 mL (8-ounce) paper cups, which contained a moistened filter paper. Five second-instar 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.

43

137

Table 4  
Insecticidal Activity on Foliage Against Tobacco Budworm

| Cmpd No | Point of Attachment to Benzo-fused Ring | Percent Control |            |
|---------|-----------------------------------------|-----------------|------------|
|         |                                         | 30 ppm          | 10 ppm     |
| 1       | 1                                       | 70              | Not tested |
| 2       | 1                                       | 100             | 85         |
| 3       | 2                                       | 74              | 10         |
| 4       | 2                                       | 100             | 83         |

5 Table 4 (cont.)

| Cmpd No | Point of Attachment to Benzo-fused Ring | Percent Control at 30 ppm |
|---------|-----------------------------------------|---------------------------|
| 5       | 1                                       | 21                        |
| 6       | 1                                       | 54                        |
| 7       | 1                                       | 21                        |
| 8       | 2                                       | 100                       |
| 9       | 2                                       | 100                       |
| 10      | 1                                       | 62                        |
| 11      | 1                                       | 67                        |
| 12      | 2                                       | 100                       |

Table 4 shows that with compounds 1-4, which are benzodioxolane derivatives, there is little difference in activity in regard to the point of attachment of the molecule to the benzo-fused ring. For example, compound 2, with attachment to the benzo-fused ring at position 1 controls tobacco budworm (100% at 30 ppm) equally as well as compound 4 (100% at 30 ppm), with attachment to the benzo-fused ring at position 2. Table 4 also shows that there is an unexpected increase in insecticidal activity with the benzodioxolane derivatives where R<sup>32</sup> and R<sup>33</sup> are each methyl. For example, when comparing the insecticidal activity of compounds 2 and 4, in which R<sup>32</sup> and R<sup>33</sup> are each methyl, with the insecticidal activity of compounds 1 and 3, in which R<sup>32</sup> and R<sup>33</sup> are each hydrogen, clearly compounds 2 and 4 (100% at 30 ppm control) are unexpectedly more active than compounds 1 and 3 (70% and 74%, respectively at 30 ppm). The unexpected insecticidal activity of the benzodioxolane derivatives where R<sup>32</sup> and R<sup>33</sup> are each methyl becomes even more pronounced at the lower rate of application of 10 ppm. For example compound 4 is

still providing better than 80% control of tobacco budworm at 10 ppm, whereas compound 3 has only 10% control of tobacco budworm at 10 ppm.

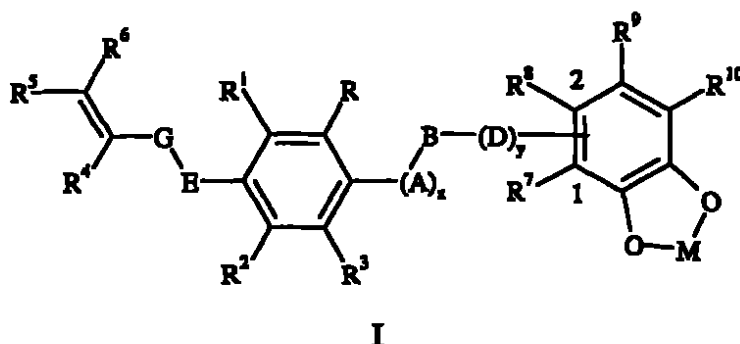
Table 4 also shows that with compounds compounds 5-12, which are benzodioxane derivatives, those compounds with attachment to the benzo-fused ring at position 1 (compounds 5, 6, 7, 10 and 11; 67% control or less ) are less active than those compounds with attachment to the benzo-fused ring at position 2 (compounds 8, 9 and 12; all 100% control).

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

54  
138

## What is claimed is:

1. A compound of formula I:



wherein

-R and R<sup>3</sup> are independently selected from hydrogen, halogen, hydroxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)cycloalkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>)alkenyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>)alkynyl, halo(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkoxy, halo(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkylthio, halo(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkylthio, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkylsulfonyl, halo(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkylsulfonyl, cyano, nitro; optionally substituted amino wherein the optional substituent is selected from (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkylcarbonyl and (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)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(R<sup>12</sup>)-Q-R<sup>13</sup>, wherein the optional substituent is selected from (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl, halo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)cycloalkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>)alkenyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>)alkynyl, cyano, nitro and aryl;

where

J is selected from O, S, NR<sup>14</sup>, and NOR<sup>14</sup>, where R<sup>14</sup> is hydrogen, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl, halo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl, aryl and aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl;

K is selected from hydrogen, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl, halo(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkylamino and di(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkylamino;

Q is selected from O, S, and NR<sup>14</sup>, where R<sup>14</sup> is as previously described;

$R^{12}$  and  $R^{13}$  are independently selected from hydrogen,  $(C_1-C_4)$ alkyl and 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;

$-R^5$  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 $(C_1-C_3)$ 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,

$-x$  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 selected from 0, 1 and 2;

and

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

$R^{16}$  through  $R^{27}$ , inclusively, are independently selected from hydrogen,  $(C_1-C_3)$ alkyl, halo $(C_1-C_3)$ alkyl,  $(C_1-C_3)$ alkoxy $(C_1-C_3)$ alkyl, and  $(C_3-C_6)$ cycloalkyl;

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

when  $t$  is 1,

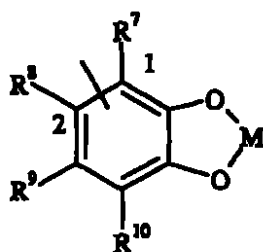
$L$  is selected from  $CH=CH$ ; O,  $S(O)_p$ ;  $OS(O)_2$ ,  $S(O)_2O$ ,  $NR^{28}$ ;  $N(oxide)R^{28}$ ;  $NR^{28}SO_2$ ;  $NR^{28}C(=O)NR^{29}$ ;  $Si(CH_3)_2$ ;  $C(=O)$ ,  $OC(=O)$ ,  $NHC(=O)$ ;  $ON=CH$ ;

HC=NO; C(=O)O; C(=O)NH; C(=NOR<sup>14</sup>) and [CR<sup>30</sup>R<sup>31</sup>]<sub>z</sub>, where p is as previously described, R<sup>28</sup> and R<sup>29</sup> are independently selected from hydrogen, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkylsulfonyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkylcarbonyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>)alkenyl, and (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>)alkynyl; z is an integer selected from 1 or 2; and R<sup>30</sup> and R<sup>31</sup> are independently selected from hydrogen and (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl;

-y is an integer selected from 0 or 1;

and when y is 1,

-D is selected from O; S(O)<sub>p</sub>; and NR<sup>15</sup>, where p and R<sup>15</sup> are as previously described, wherein D is attached to the benzo-fused ring moiety set forth in formula I at either of the positions designated 1- or 2-:



where

-R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> and R<sup>10</sup> are independently selected from hydrogen, halogen, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)cycloalkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>)alkenyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>)alkynyl, halo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy, halo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylthio, halo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylthio, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylsulfonyl, halo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylsulfonyl, cyano, nitro, aryl, alkylcarbonylamino, arylcarbonylamino, and (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxycarbonylamino;

M is selected from -CR<sup>32</sup>R<sup>33</sup>- and -CR<sup>32</sup>R<sup>33</sup>CR<sup>34</sup>R<sup>35</sup>-,

and

when M' is -CR<sup>32</sup>R<sup>33</sup>-, R<sup>32</sup> and R<sup>33</sup> are independently selected from halogen, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl, halo(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl and (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl,

and

when M is -CR<sup>32</sup>R<sup>33</sup>CR<sup>34</sup>R<sup>35</sup>-, R<sup>32</sup>, R<sup>33</sup>, R<sup>34</sup> and R<sup>35</sup> are independently selected from hydrogen, halogen, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl, halo(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl and (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl;

and

agriculturally acceptable salts thereof.

2. A compound of claim 1, wherein R and R<sup>3</sup> are independently selected from halogen and (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl;

R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are hydrogen;

R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup> are independently selected from chlorine, bromine, and fluorine;

E is O;

G is (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, 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<sup>16</sup> through R<sup>27</sup>, 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)<sub>p</sub>; and NR<sup>15</sup>, where p is 0, and R<sup>15</sup> is selected from hydrogen, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl, aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)alkenyl(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl, and halo(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)alkenyl(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl, wherein D is attached to the benzo-fused moiety set forth in formula I at the position designated 1- or 2-;

R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> and R<sup>10</sup> are independently selected from hydrogen, halogen, halo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl and nitro;

when M is -CR<sup>32</sup>R<sup>33</sup>-, R<sup>32</sup> and R<sup>33</sup> are independently selected from halogen and (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl,

and

when M is -CR<sup>32</sup>R<sup>33</sup>CR<sup>34</sup>R<sup>35</sup>-, R<sup>32</sup>, R<sup>33</sup>, R<sup>34</sup> and R<sup>35</sup> are independently selected from hydrogen, halogen and (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl.

3. A compound of claim 2, wherein R and R<sup>3</sup> are independently selected from chlorine and methyl;

R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup> 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;

t is 0;

D is O;

$R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  and  $R^{10}$  are independently selected from hydrogen and halogen;

and

when M is  $-CR^{32}R^{33}-$ ,  $R^{32}$  and  $R^{33}$  are independently selected from fluorine and methyl,

and

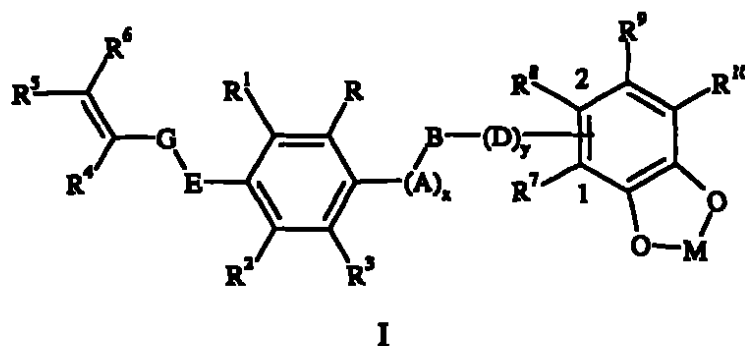
when M is  $-CR^{32}R^{33}CR^{34}R^{35}-$ ,  $R^{32}$ ,  $R^{33}$ ,  $R^{34}$  and  $R^{35}$  are independently selected from hydrogen, fluorine and methyl.

4. A compound of claim 3, wherein  $R$ ,  $R^3$ ,  $R^5$  and  $R^6$  are each chlorine; q, r and s are 1; u and v are 0 or 1; w is 0; and M is  $-CR^{32}R^{33}-$  where  $R^{32}$  and  $R^{33}$  are each methyl.

5. A compound of claim 3, wherein  $R$ ,  $R^3$ ,  $R^5$  and  $R^6$  are each chlorine; q, r and s are 1; u and v are 0 or 1; w is 0; M is  $-CR^{32}R^{33}CR^{34}R^{35}-$ , where  $R^{32}$ ,  $R^{33}$ ,  $R^{34}$  and  $R^{35}$  are independently selected from hydrogen and fluorine.

6. A compound of claim 5, wherein D is attached to the benzo-fused moiety set forth in formula I at the position designated 2, and  $R^{32}$ ,  $R^{33}$ ,  $R^{34}$  and  $R^{35}$  are each fluorine.

## 7. A compound of formula I:



wherein

-R and R<sup>3</sup> are independently selected from hydrogen, halogen or (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl;

-R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are hydrogen;

-E is O; G is (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> where n is 1;

-R<sup>4</sup> is hydrogen;

-R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup> are independently selected from halogen;

-x is 1 and A is O;

-B is a bridging group



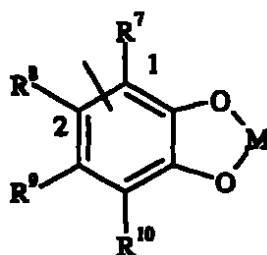
where

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, R<sup>16</sup> through R<sup>27</sup>, 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 of the positions designated 1- or 2-:



where

$-R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  and  $R^{10}$  are independently selected from hydrogen, halogen and  $(C_1-C_4)$ alkyl;

$-M$  is  $-CR^{32}R^{33}$ , where  $R^{32}$  and  $R^{33}$  are independently selected from halogen and  $(C_1-C_3)$ alkyl;

and

agriculturally acceptable salts thereof.

8. A compound of claim 7, wherein  $R$  and  $R^3$  are independently selected from chlorine and methyl;

$R^5$  and  $R^6$  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;

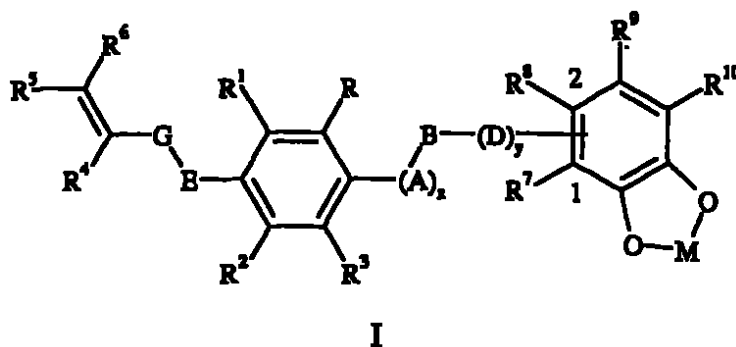
$-R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  and  $R^{10}$  are independently selected from hydrogen and halogen;

and

$-R^{32}$  and  $R^{33}$  are independently selected from fluorine and methyl.

9. A compound of claim 8, wherein  $R$ ,  $R^3$ ,  $R^5$  and  $R^6$  are each chlorine;  $q$ ,  $r$  and  $s$  are 1;  $u$  and  $v$  are 0 or 1;  $w$  is 0; and  $R^{32}$  and  $R^{33}$  are each methyl.

10. A compound of formula I:



wherein

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

$-R^1$  and  $R^2$  are hydrogen;

$-E$  is O;  $G$  is  $(CH_2)_n$  where  $n$  is 1;

$-R^4$  is hydrogen;

-R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup> are independently selected from halogen;

-x is 1 and A is O;

-B is a bridging group



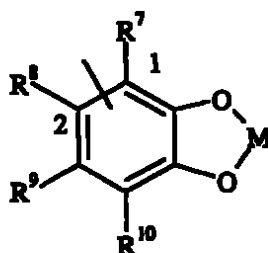
where

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, R<sup>16</sup> through R<sup>27</sup>, 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 of the positions designated 1- or 2-:



where

-R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> and R<sup>10</sup> are independently selected from hydrogen, halogen and (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl;

-M is -CR<sup>32</sup>R<sup>33</sup>CR<sup>34</sup>R<sup>35</sup>- where R<sup>32</sup>, R<sup>33</sup>, R<sup>34</sup> and R<sup>35</sup> are independently selected from hydrogen, halogen and (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl;

and

agriculturally acceptable salts thereof.

11. A compound of claim 10, wherein R and R<sup>3</sup> are independently selected from chlorine and methyl;

R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup> 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;

-R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> and R<sup>10</sup> are independently selected from hydrogen and halogen;

and

$-R^{32}$ ,  $R^{33}$ ,  $R^{34}$  and  $R^{35}$  are independently selected from hydrogen, fluorine and methyl.

12. A compound of claim 11, wherein  $R$ ,  $R^3$ ,  $R^5$  and  $R^6$  are each chlorine;  $q$ ,  $r$  and  $s$  are 1;  $u$  and  $v$  are 0 or 1;  $w$  is 0; and  $R^{32}$ ,  $R^{33}$ ,  $R^{34}$  and  $R^{35}$  are independently selected from hydrogen and fluorine.

13. A compound of claim 12, wherein  $D$  is attached to the benzo-fused moiety set forth in formula I at the position designated 2, and  $R^{32}$ ,  $R^{33}$ ,  $R^{34}$  and  $R^{35}$  are each fluorine.

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

15. The insecticidal composition of claim 14, further comprising one or more second compounds selected from the group consisting of pesticides, plant growth regulators, fertilizers and soil conditioners.

16. A method of controlling insects, comprising applying an insecticidally effective amount of a composition of claim 14 to a locus where insects are present or are expected to be present.

17. A method of controlling insects, comprising applying an insecticidally effective amount of a composition of claim 15 to a locus where insects are present or are expected to be present.

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

De la OFICINA INTERNACIONAL

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

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

Referencia de archivo del Solicitante o del agente: 60313-PCT4  
NOTIFICACIÓN IMPORTANTE

Solicitud Internacional N° PCT/US2004/013023

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 2004/098284

[ ] 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: Simin Baharlou. Fax 41-22-338-7130

(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 2004/098284 A2

(51) Clasificación Internacional de Patentes<sup>7</sup>: A01N

(21) Solicitud Internacional Número: PCT/US2004/013023

(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). ZAWACKI, Frank J. [Estados Unidos/Estados Unidos], 1226 Pebble Court, Yardley, 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.

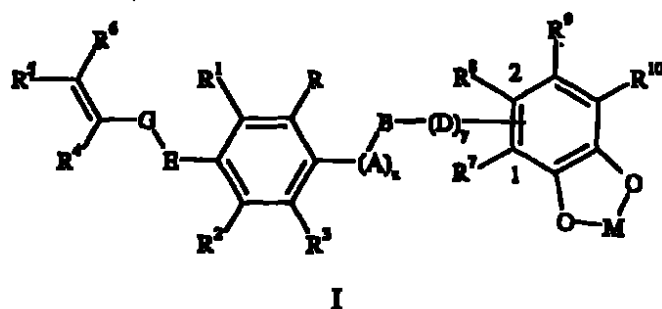
(84) Estados Designados (salvo que se indique de otro modo, para todos los tipos de protecciones regionales existentes): Patente ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Patente de Eurasia (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), Patente Europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, 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 BENZODIOXOLANO Y BENZODIOXOL PESTICIDAS SUSTITUIDOS CON (DIHALOPROPENIL)FENILALQUILO



(57) **Resumen:** Determinados derivados de benzodioxolano y benzodioxano sustituidos con (dihalopropenil)fenilalquilo novedosos han provisto una actividad insecticida inesperada. Estos compuestos están representados por la fórmula (I): en donde R a R<sup>10</sup>, inclusive, x, A, B, y, D, E, G y M 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 1- ó 2-. 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 BENZODIOXOLANO Y BENZODIOXOL 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 benzodioxolano y benzodioxol 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

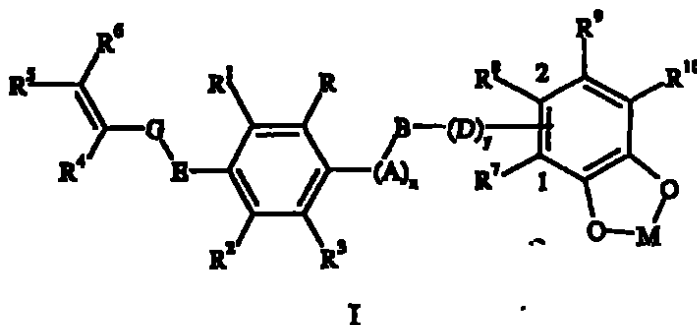
algodón, para nombrar sólo unos pocos. Para la protección de las cosechas, se buscan insecticidas y acaricidas capaces de controlar los insectos y ácaros sin dañar el cultivo, y que no tengan efectos deletéreos sobre los mamíferos y otros organismos vivos.

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 benzodioxolano y benzodioxol 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 benzodioxolano y benzodioxol sustituidos con (dihalopropenil)fenilalquilo están representados por la siguiente fórmula general I:



en donde

-R y R<sup>3</sup> están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, halógeno, hidroxil, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>), alquenoilo (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>), alquinoilo (C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>), haloalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), haloalcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), alquiltio (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), haloalquiltio (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), alquilsulfonilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), haloalquilsulfonilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), ciano, nitro; amino opcionalmente

sustituido, en donde el sustituyente opcional se selecciona de alquilo ( $C_1-C_4$ ), alquilcarbonilo ( $C_1-C_3$ ) y alcoxycarbonilo ( $C_1-C_3$ ); 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;
- $-R^1$  y  $R^2$  están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, halógeno y alquilo ( $C_1-C_3$ );
- $-R^4$  es hidrógeno;
- $-R^5$  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 ( $C_1-C_3$ ), alcoxi ( $C_1-C_3$ )-alquilo ( $C_1-C_3$ ), arilalquilo ( $C_1-C_3$ ), alquenil ( $C_2-C_4$ )-alquilo ( $C_1-C_3$ ), haloalquenil ( $C_2-C_4$ )-alquilo ( $C_1-C_3$ ), dialquil ( $C_1-C_3$ )-fosfonato, formilo, alquilcarbonilo ( $C_1-C_3$ ), haloalquilcarbonilo ( $C_1-C_3$ ), alcoxi ( $C_1-C_3$ )-alquilcarbonilo ( $C_1-C_3$ ), arilcarbonilo y alquilsulfonilo ( $C_1-C_3$ );
- $-G$  está seleccionado de O, S,  $CH_2O^*$  y  $(CH_2)_n$ , 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 O, S(O)<sub>p</sub> y -NR<sup>15</sup>, en donde p es un número entero seleccionado de 0, 1 y 2; y R<sup>15</sup> es como se describió con anterioridad;

-B es un grupo de puente,

\* (CR<sup>16</sup>R<sup>17</sup>)<sub>q</sub>-(CR<sup>18</sup>R<sup>19</sup>)<sub>r</sub>-(CR<sup>20</sup>R<sup>21</sup>)<sub>s</sub>-(CR<sup>22</sup>R<sup>23</sup>)<sub>u</sub>-(CR<sup>24</sup>R<sup>25</sup>)<sub>v</sub>-(CR<sup>26</sup>R<sup>27</sup>)<sub>w</sub>-, 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,

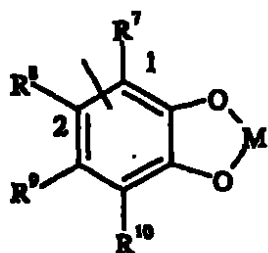
R<sup>16</sup> a R<sup>27</sup>, inclusive, están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), haloalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) y cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>);

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

cuando t es 1,

L está seleccionado de CH=CH; O, S(O)<sub>p</sub>; OS(O)<sub>2</sub>, S(O)<sub>2</sub>O, NR<sup>28</sup>; N(óxido)R<sup>28</sup>; NR<sup>28</sup>SO<sub>2</sub>; NR<sup>28</sup>C(=O)NR<sup>29</sup>; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; C(=O), OC(=O), NHC(=O); ON=CH; HC=NO; C(=O)O; C(=O)NH; C(=NOR<sup>14</sup>) y [CR<sup>30</sup>R<sup>31</sup>]<sub>2</sub>, en donde p es como se describió con anterioridad, R<sup>28</sup> y R<sup>29</sup> están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), alquilsulfonilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), alquilcarbonilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), alquenilo (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>) y alquinilo (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>); z es un número entero seleccionado de 1 ó 2;

- y  $R^{30}$  y  $R^{31}$  están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno y alquilo ( $C_1-C_3$ );
- y es un número entero seleccionado de 0 ó 1; y cuando y es 1,
- D está seleccionado de O;  $S(O)_p$ ; y  $NR^{15}$ , en donde p y  $R^{15}$  son como se describieron previamente, en donde D está unido al resto del anillo benzocondensado representado en la fórmula I en cualquiera de las posiciones 1- o 2-designadas:



en donde

- $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  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;
- M está seleccionado de  $-CR^{32}R^{33}-$  y  $-CR^{32}R^{33}CR^{34}R^{35}-$ ,

y

cuando M es  $-CR^{32}R^{33}-$ ,  $R^{32}$  y  $R^{33}$  están seleccionados, de modo independiente, de halógeno, alquilo ( $C_1-C_3$ ), haloalquilo ( $C_1-C_3$ ) y alcoxi ( $C_1-C_3$ )-alquilo ( $C_1-C_3$ ),

y

cuando M es  $-CR^{32}R^{33}CR^{34}R^{35}-$ ,  $R^{32}$ ,  $R^{33}$ ,  $R^{34}$  y  $R^{35}$  están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, halógeno, alquilo ( $C_1-C_3$ ), haloalquilo ( $C_1-C_3$ ) y alcoxi ( $C_1-C_3$ )-alquilo ( $C_1-C_3$ );

y sus sales aceptables en agricultura.

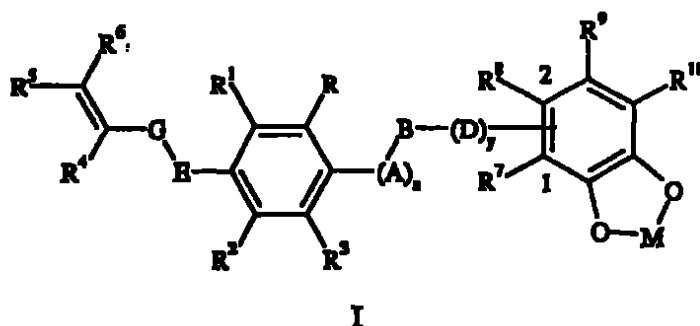
La presente invención también incluye composiciones que contienen una cantidad de eficacia insecticida de al menos un compuesto de la fórmula I, y opcionalmente, una cantidad efectiva de al menos un segundo compuesto, con al menos un portador compatible desde un punto de vista insecticida.

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 benzodioxolano y benzodioxol sustituidos con

(dihalopropenil)fenilalquilo (de ahora en más denominados "compuestos de la fórmula I") tal como se indica en la fórmula general I:



en donde

-R y R³ están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, halógeno, hidroxilo, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>), alquenilo (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>), alquinilo (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>), haloalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), haloalcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), alquiltio (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), haloalquiltio (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), alquilsulfonilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), haloalquilsulfonilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), ciano, nitro; amino opcionalmente sustituido, en donde el sustituyente opcional se selecciona de alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), alquilcarbonilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) y alcoxicarbonilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>); 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 ( $C_2-C_3$ ), ciano, nitro y arilo; en donde

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

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

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

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

$-R^1$  y  $R^2$  están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, halógeno y alquilo ( $C_1-C_3$ );

- R<sup>4</sup> es hidrógeno;
- R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> están seleccionados, de modo independiente, de halógeno;
- E está seleccionado de CH<sub>2</sub>, O, S y NR<sup>15</sup>, en donde R<sup>15</sup> está seleccionado de hidrógeno, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), arilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), alquenil (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), haloalquenil (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), dialquil (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-fosfonato, formilo, alquilcarbonilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), haloalquilcarbonilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-alquilcarbonilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), arilcarbonilo y alquilsulfonilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>);
- G está seleccionado de O, S, CH<sub>2</sub>O\* y (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, 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)<sub>p</sub> y -NR<sup>15</sup>, en donde p es un número entero seleccionado de 0, 1 y 2, y R<sup>15</sup> es como se describió con anterioridad;
- B es un grupo de puente,  
\* (CR<sup>16</sup>R<sup>17</sup>)<sub>q</sub>-(CR<sup>18</sup>R<sup>19</sup>)<sub>r</sub>-(CR<sup>20</sup>R<sup>21</sup>)<sub>s</sub>-(CR<sup>22</sup>R<sup>23</sup>)<sub>u</sub>-(CR<sup>24</sup>R<sup>25</sup>)<sub>v</sub>-(CR<sup>26</sup>R<sup>27</sup>)<sub>w</sub>-, en donde el asterisco denota unión en A;  
q, r, s, u, v y w son números enteros seleccionados, de modo independiente, de 0, 1 y 2; y

cuando q, r, s, u, v y w son 1 ó 2,

$R^{16}$  a  $R^{27}$ , inclusive, están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, alquilo ( $C_1-C_3$ ), haloalquilo ( $C_1-C_3$ ), alcoxi ( $C_1-C_3$ )-alquilo ( $C_1-C_3$ ) y cicloalquilo ( $C_3-C_6$ );

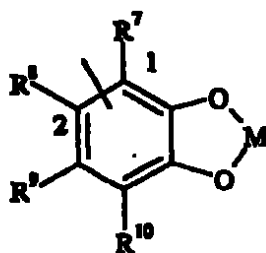
t es un número entero seleccionado de 0 ó 1; y

cuando t es 1,

L está seleccionado de  $CH=CH$ ; O,  $S(O)_p$ ;  $OS(O)_2$ ,  $S(O)_2O$ ,  $NR^{28}$ ;  $N(\text{óxido})R^{28}$ ;  $NR^{28}SO_2$ ;  $NR^{28}C(=O)NR^{29}$ ;  $Si(CH_3)_2$ ;  $C(=O)$ ,  $OC(=O)$ ,  $NHC(=O)$ ;  $ON=CH$ ;  $HC=NO$ ;  $C(=O)O$ ;  $C(=O)NH$ ;  $C(=NOR^{14})$  y  $[CR^{30}R^{31}]_2$ , en donde p es como se describió con anterioridad,  $R^{28}$  y  $R^{29}$  están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, alquilo ( $C_1-C_3$ ), alquilsulfonilo ( $C_1-C_3$ ), alquilcarbonilo ( $C_1-C_3$ ), alquenilo ( $C_2-C_5$ ) y alquinilo ( $C_2-C_5$ ); z es un número entero seleccionado de 1 ó 2; y  $R^{30}$  y  $R^{31}$  están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno y alquilo ( $C_1-C_3$ );

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

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



en donde

$-R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  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;

M está seleccionado de  $-CR^{32}R^{33}-$  y  $-CR^{32}R^{33}CR^{34}R^{35}-$ ,

y

cuando M es  $-CR^{32}R^{33}-$ ,  $R^{32}$  y  $R^{33}$  están seleccionados, de modo independiente, de halógeno, alquilo ( $C_1-C_3$ ), haloalquilo ( $C_1-C_3$ ) y alcoxi ( $C_1-C_3$ )-alquilo ( $C_1-C_3$ ),

y

cuando M es  $-CR^{32}R^{33}CR^{34}R^{35}-$ ,  $R^{32}$ ,  $R^{33}$ ,  $R^{34}$  y  $R^{35}$  están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, halógeno, alquilo ( $C_1-C_3$ ), haloalquilo ( $C_1-C_3$ ) y alcoxi ( $C_1-C_3$ )-alquilo ( $C_1-C_3$ );

y sus sales aceptables en agricultura.

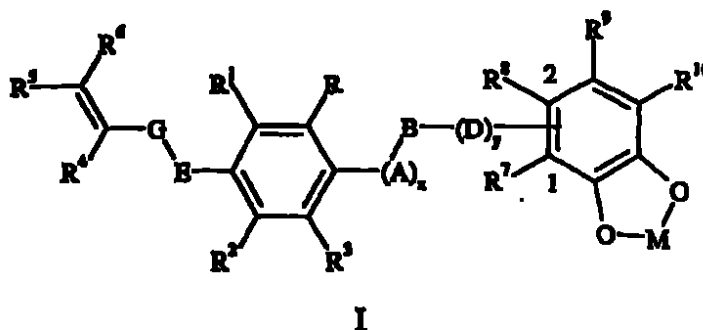
Especies preferidas dentro de estos compuestos establecidos con anterioridad son aquellos donde R y R<sup>3</sup> están seleccionados, de modo independiente, de halógeno y alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>); R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son hidrógeno; R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> están seleccionados, de modo independiente, de cloro, bromo y flúor; E es O; G es (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, en donde n es 1; x es 1, y A es O; y cuando q, r, s, n, v y w son 1 ó 2, R<sup>16</sup> a R<sup>27</sup>, 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)<sub>p</sub>; y NR<sup>15</sup>, en donde p es 0, y R<sup>15</sup> está seleccionado de hidrógeno, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), arilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), alquenil (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), y haloalquenil (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), en donde D está unido al resto benzocondensado representado en la fórmula I en la posición 1- o 2- designada; R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, halógeno, haloalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) y nitro; cuando M es -CR<sup>32</sup>R<sup>33</sup>-, R<sup>32</sup> y R<sup>33</sup> están seleccionados, de modo independiente, de halógeno y alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), y cuando M es -CR<sup>32</sup>R<sup>33</sup>CR<sup>34</sup>R<sup>35</sup>-, R<sup>32</sup>, R<sup>33</sup>, R<sup>34</sup> y R<sup>35</sup> están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, halógeno y alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>).

Especies de particular preferencia son aquellas establecidas por los compuestos en donde R y R<sup>3</sup> están seleccionados, de modo independiente, de cloro y metilo; R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> 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; t es 0; D es O;  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  y  $R^{10}$  están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno y halógeno; y cuando M es  $-CR^{32}R^{33}-$ ,  $R^{32}$  y  $R^{33}$  están seleccionados, de modo independiente, de flúor y metilo, y cuando M es  $-R^{32}R^{33}CR^{34}R^{35}-$ ,  $R^{32}$ ,  $R^{33}$ ,  $R^{34}$  y  $R^{35}$  están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, flúor y metilo.

Se prefieren aún más aquellos compuestos, 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; y M es  $-CR^{32}R^{33}-$ , en donde  $R^{32}$  y  $R^{33}$  son cada uno metilo, y ii) 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  $-CR^{32}R^{33}CR^{34}R^{35}-$ , en donde  $R^{32}$ ,  $R^{33}$ ,  $R^{34}$  y  $R^{35}$  están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno y flúor; y especialmente aquellos en donde D está unido con el resto benzofusionado establecido en la fórmula I en la posición 2- designada, y  $R^{32}$ ,  $R^{33}$ ,  $R^{34}$  y  $R^{35}$  son cada uno flúor.

En un aspecto, la presente invención se refiere a determinados compuestos insecticidas y acaricidas nuevos y útiles, que son derivados de benzodioxolano sustituidos con (dihalopropenil)fenilalquilo tal como se indica en la fórmula I:



en donde

-R y R<sup>3</sup> están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, halógeno o alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>);

-R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son hidrógeno;

-E es O; G es (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, en donde n es 1;

-R<sup>4</sup> es hidrógeno;

-R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> están seleccionados, de modo independiente, de halógeno;

-x es 1 y A es O;

-B es un grupo de puente,

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

en donde

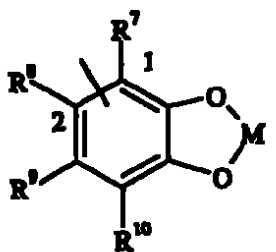
el asterisco denota unión en A; q, r, s, u, v y w son números enteros seleccionados, de modo independiente, de 0, 1 y 2; y t es 0;

y

cuando q, r, s, u, v o w son 1 ó 2, R<sup>16</sup> a R<sup>27</sup>, inclusive, son hidrógeno,

21  
165

-y es 1, y D es O, y, en donde D está unido al resto del anillo benzocondensado representado en la fórmula I en una de las posiciones 1- o 2- designadas:



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

$-M$  es  $-CR^{32}R^{33}-$ , en donde  $R^{32}$  y  $R^{33}$  están seleccionados, de modo independiente, de halógeno y alquilo ( $C_1-C_3$ );

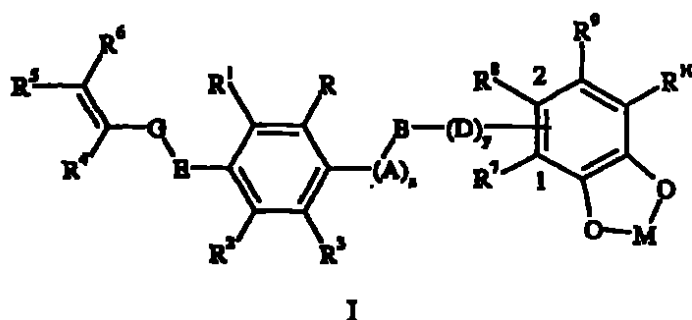
y sus sales aceptables en agricultura.

Especies preferidas entre los compuestos de benzodioxolano establecidos anteriormente son 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 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  $R^{10}$  están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno y halógeno; y  $R^{32}$  y  $R^{33}$  están seleccionados, de modo independiente, de flúor y metilo.

Los compuestos de benzodioxolano de particular preferencia son aquellos 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; y  $R^{32}$  y  $R^{33}$  son cada uno metilo.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a determinados compuestos insecticidas y acaricidas nuevos y útiles, que son derivados de benzodioxano sustituidos con (dihalopropenil)fenilalquilo tal como se indica en la fórmula I:



en donde

-R y  $R^3$  están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, halógeno o alquilo ( $C_1-C_3$ );

- $R^1$  y  $R^2$  son hidrógeno;

-E es O; G es  $(CH_2)_n$ , en donde n es 1;

- $R^4$  es hidrógeno;

- $R^5$  y  $R^6$  están seleccionados, de modo independiente, de halógeno;

-x es 1 y A es O;

-B es un grupo de puente,

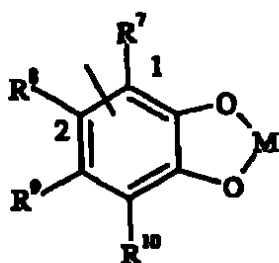
\*  $(CR^{16}R^{17})_q - (CR^{18}R^{19})_r - (CR^{20}R^{21})_s - (CR^{22}R^{23})_u - (CR^{24}R^{25})_v - (CR^{26}R^{27})_w$ ,

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 1- o 2- designadas:



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

-M es  $-CR^{32}R^{33}CR^{34}R^{35}-$ , en donde  $R^{32}$ ,  $R^{33}$ ,  $R^{34}$  y  $R^{35}$  están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, halógeno y alquilo ( $C_1-C_3$ );

y sus sales aceptables en agricultura.

Las especies preferidas entre los compuestos de benzodioxano establecidos con anterioridad figuran aquellas 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  $R^{10}$  están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno y halógeno; y  $R^{32}$ ,  $R^{33}$ ,  $R^{34}$  y  $R^{35}$  están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, flúor y metilo.

Compuestos de benzodioxano de particular preferencia son aquellos 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; y  $R^{32}$ ,  $R^{33}$ ,  $R^{34}$  y  $R^{35}$  están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno y flúor; y especialmente aquellos en donde D está unido al resto benzocondensado representado en la fórmula I en la posición 2-designada, y  $R^{32}$ ,  $R^{33}$ ,  $R^{34}$  y  $R^{35}$  son cada uno flúor.

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.

~~25~~  
169

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

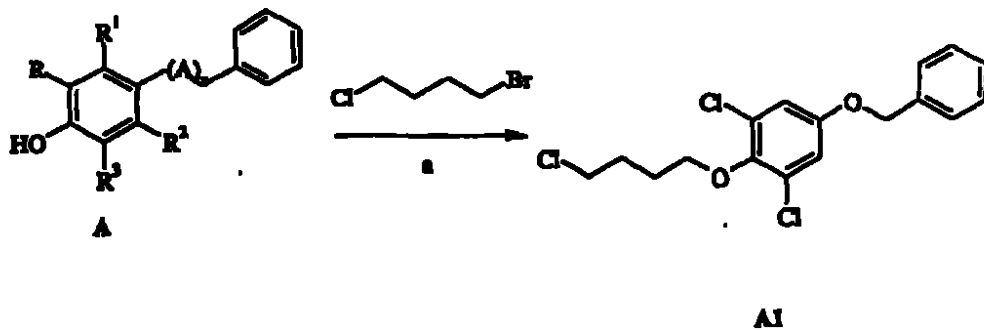
refiere a cromatografía líquida de alta presión, y se refiere, por ejemplo a un método para separar componentes de una mezcla de reacción. El término "DMF" se refiere a N,N-dimetilformamida. El término "THF" se refiere a tetrahidrofurano. El término "DBU" se refiere a 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno. 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 R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup>, puedan ser iguales o puedan ser diferentes dentro del grupo en el que se hace la selección.

Los derivados de benzodioxolano y benzodioxano 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.

El Esquema 1 que figura a continuación ilustra un procedimiento general para sintetizar compuestos de la fórmula I en donde, por ejemplo,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^9$  y  $R^{10}$  son hidrógeno;  $R$ ,  $R^3$ ,  $R^5$  y  $R^6$  son cloro;  $q$ ,  $r$ ,  $s$ ,  $t$ ,  $u$ ,  $v$  y  $w$  son 0 ó 1, y cuando  $q$ ,  $r$ ,  $s$ ,  $u$ ,  $v$  y  $w$  son 1,  $R^{16}$  a  $R^{27}$ , inclusive, son hidrógeno;  $x$  e  $y$  son 1;  $A$ ,  $D$  y  $E$  son O, y  $G$  es  $(CH_2)_n$ , en donde  $n$  es 1; y  $M$  es  $CR^{32}R^{33}$ , en donde se preparó un derivado de 2,2-dimetilbenzo[d]1,3-dioxolan-4-ilo:

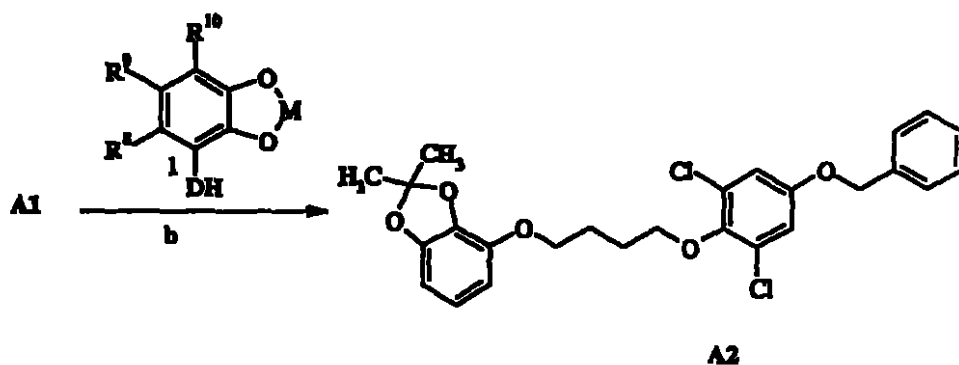
Esquema 1



compuesto conocido

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

$t$ ,  $v$  y  $w$  son 0



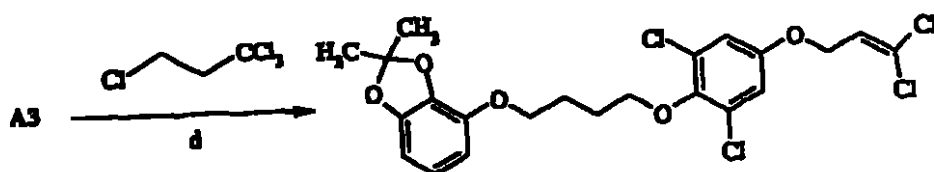
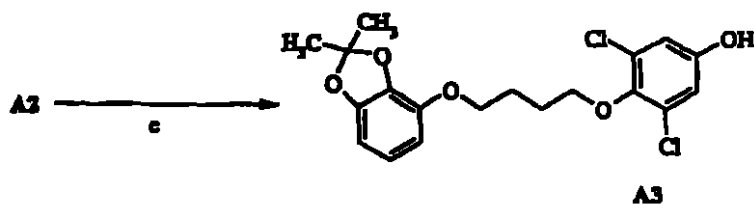
compuesto conocido

en donde M es  $CR^{32}R^{33}$  y

$R^{32}$  y  $R^{33}$  son metilo;

$R^8-R^{10}$  son hidrógeno;

y es 1 y D es O



Compuesto de la fórmula I

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

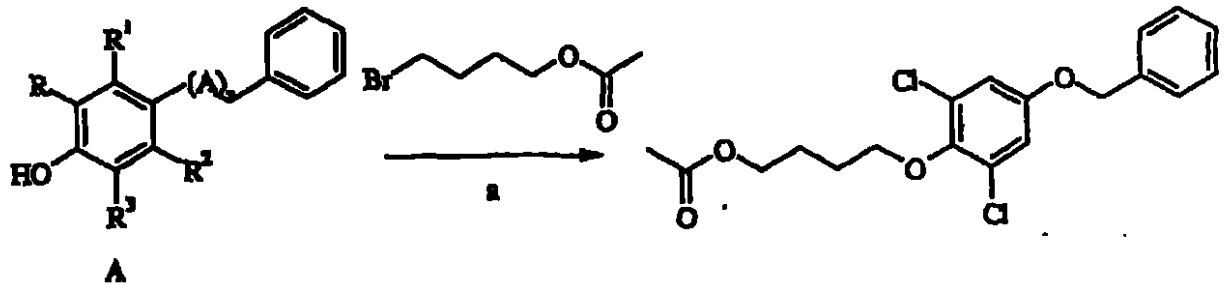
Tal como se indica en el Esquema 1, por ejemplo el compuesto conocido 2,6-dicloro-4-fenilmetoxifenol (A) se hizo

reaccionar con un haloalcano de una longitud de cadena apropiada, tal como 1-bromo-4-clorobutano, en condiciones básicas, obteniendo el correspondiente derivado de 4-clorobutoxi (A1). El intermediario (A1) se hizo reaccionar, a su vez, en condiciones básicas con el compuesto de hidroxilo conocido 2,2-dimetilbenzo[d]-1,3-dioxolan-4-ol, dando como resultado el correspondiente compuesto acoplado 2-[4-(2,2-dimetilbenzo[d]-1,3-dioxolan-5-oxi)butoxi]-1,3-dicloro-5-(fenilmetoxi)benceno (A2). El intermediario (A2) se trató luego con gas hidrógeno a presión reducida en condiciones de hidrogenación catalítica, proporcionando el intermediario desprotegido 4-[4-(2,2-dimetilbenzo[d]-1,3-dioxolan-5-iloxi)butoxi]-3,5-diclorofenol (A3). El intermediario (A3) se hizo reaccionar luego con 1,1,1,3-tetracloropropano, obteniendo un compuesto de la fórmula I, tal como 5-(3,3-dicloroprop-2-eniloxi)-2-[4-(2,2-dimetilbenzo[d]-1,3-dioxolan-4-iloxi)butoxi]-1,3-diclorobenceno. El Ejemplo 1, indicado más abajo, describe detalladamente el método por medio del cual se prepararon los compuestos de la fórmula I tal como se indica en el Esquema 1.

El Esquema 2 que figura a continuación ilustra un procedimiento general para sintetizar compuestos de la fórmula I en donde, por ejemplo, en donde  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$  y  $R^9$  son hidrógeno;  $R$ ,  $R^3$ ,  $R^5$  y  $R^6$  son cloro;  $q$ ,  $r$ ,  $s$ ,  $t$ ,  $u$ ,  $v$  y  $w$  son 0 ó 1, y cuando  $q$ ,  $r$ ,  $s$ ,  $u$ ,  $v$  y  $w$  son 1,  $R^{16}$  a  $R^{27}$ , inclusive, son

hidrógeno;  $x$  e  $y$  son 1; A, D y E son O, y G es  $(CH_2)_n$ , en donde  $n$  es 1, y M es  $CR^{32}R^{33}CR^{34}R^{35}$ , en donde se preparó un derivado de 2,2,3,3-tetrafluorobenzo[3,4-e]1,4-dioxan-6-ilo:

### Esquema 2



compuesto conocido

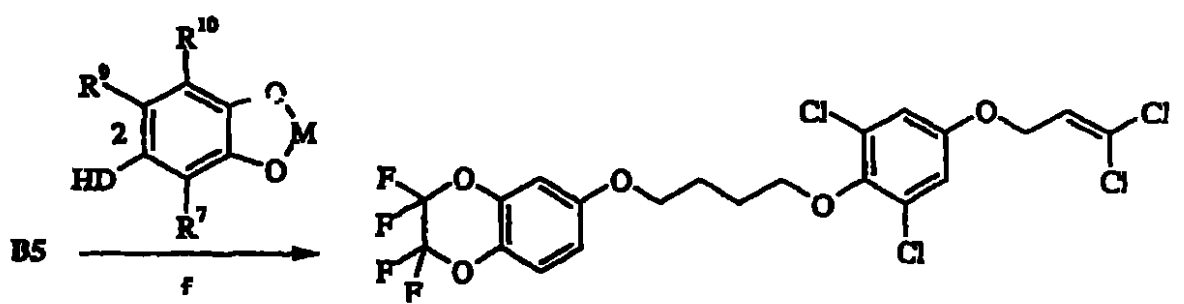
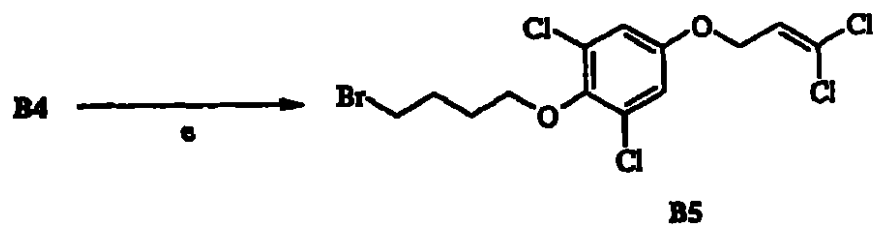
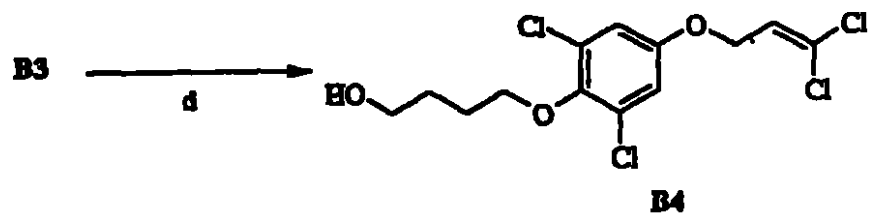
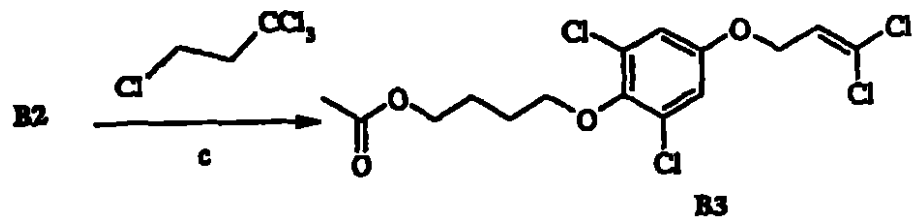
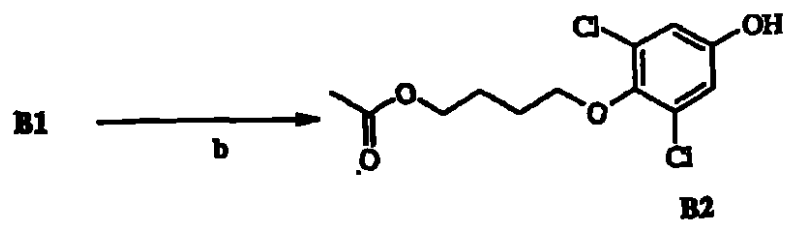
en donde q, r, s y u son 1;

en donde R y R' son cloro;

t, v y w son 0

R' y R'' son hidrógeno; x es

1 y A es O



compuesto de la fórmula I

compuesto conocido

en donde M es  $CR^{32}R^{33}CR^{34}R^{35}$

y  $R^{32}-R^{35}$  son cada uno flúor;

y es 1 y D es O;  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$

son hidrógeno

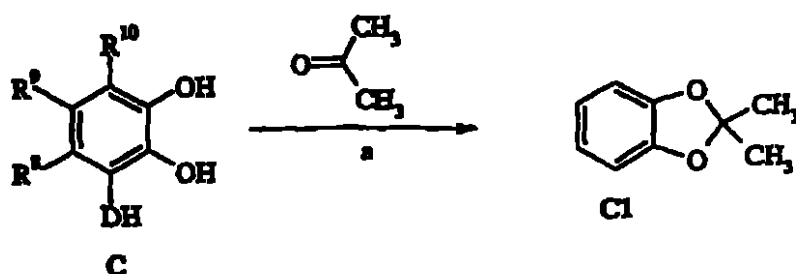
a)  $K_2CO_3$ /DMF/80 °C b)  $H_2$ /10% de Pd sobre carbón/EtOH c)  
 $K_2CO_3$ /DMF/80 °C d) NaOH/MeOH e)  $CBR_4$ / $Ph_3P$ / $CH_2Cl_2$  f)  $K_2CO_3$ /DMF/50  
°C

Tal como se indica en el Esquema 2, el compuesto conocido 2,6-dicloro-4-fenilmetoxifenol se hizo reaccionar en condiciones básicas con, por ejemplo, un éster de haloalquilo tal como de acetato de 4-bromobutilo, obteniendo el correspondiente éster (B1), por ejemplo acetato de 4-(2,6-dicloro-4-(fenilmetoxi)fenoxi)butilo. El intermediario (B1) se desprotegió, a su vez, tratándolo con gas hidrógeno a presión reducida en condiciones de hidrogenación catalítica, para proporcionar el intermediario (B2). El intermediario (B2) se trató luego, por ejemplo, con 1,1,1,3-tetracloropropano, en condiciones básicas, obteniendo el correspondiente intermediario (B3), que a su vez se redujo con una base fuerte, proporcionando un alcohol intermediario (B4), por ejemplo 4-[4-(3,3-dicloro-2-propeniloxy)-2,6-diclorofenoxi]butan-1-ol. El intermediario (B4) se bromó (B5), luego se hizo

reaccionar, por ejemplo, con el compuesto conocido 2,2,3,3-tetrafluorobenzo[3,4-e]1,4-dioxan-6-ol, para dar compuestos de la fórmula I. El Ejemplo 2, indicado más abajo, describe detalladamente el método con el cual se prepararon los compuestos de la fórmula I tal como se indica en el Esquema 2.

El Esquema 3 que figura a continuación ilustra un procedimiento general para sintetizar compuestos de la fórmula I tal como se indica en el Esquema 1, salvo que se preparó un derivado de 2,2-dimetilbenzo[d]1,3-dioxolan-5-ilo:

### Esquema 3

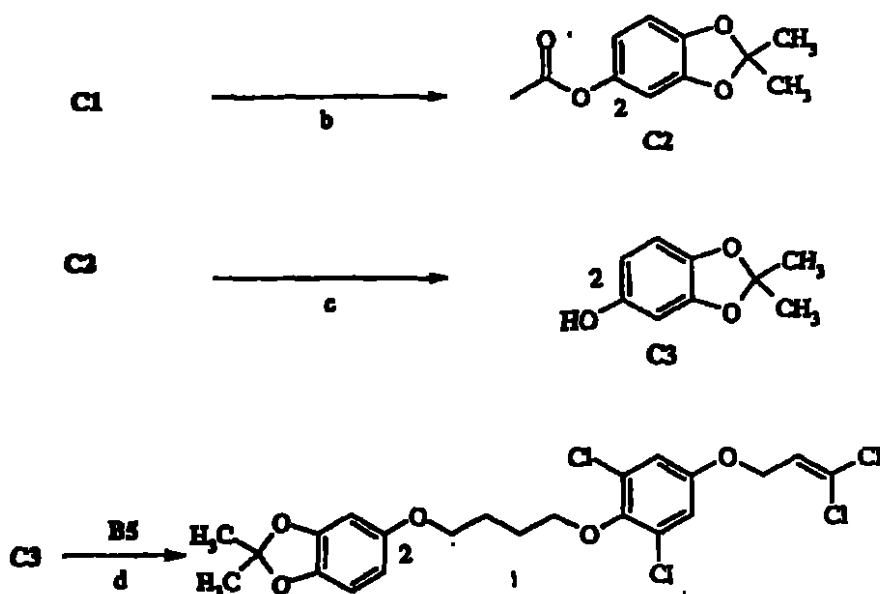


en donde M

es  $CR^{32}R^{33}$

en donde  $R^7-R^{10}$  son hidrógeno

y es 1, D es O catecol



Compuesto de la fórmula I

- a) acetona/p-TSA/tolueno/reflujo    b)  $\text{Pb}(\text{OAc})_4/\text{HOAc}$     c)  $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$     d)  $\text{K}_2\text{CO}_3/18\text{-C-6}/\text{DMF}$

Tal como se indicó en el Esquema 3; se cicló catecol con acetona en condiciones catalíticas, obteniendo el correspondiente 2,2-dimetilbenzo[d]1,3-dioxolano ( $\text{C}_1$ ). El intermediario ( $\text{C}_1$ ) se trató luego por ejemplo con tetraacetato de plomo en condiciones ácidas, dando como resultado el correspondiente acetato de 2,2-dimetilbenzo[3,4-d]1,3-dioxolan-5-ilo ( $\text{C}_2$ ). El intermediario ( $\text{C}_2$ ) se desprotegió luego con una base fuerte, proporcionando un intermediario fenólico ( $\text{C}_3$ ) que, a su vez, se hizo reaccionar con el intermediario (B5), tal como se indica en el Esquema 2, para obtener un compuesto de la fórmula I. El Ejemplo 3, indicado más abajo,

describe detalladamente el método con el que se prepararon los compuestos de la fórmula I tal como se indica 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,

182

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 aplicar 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

94  
185

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 ("imazametabenz"), ácido (+/-)-2-[4,5-dihidro-4-  
 metil-4-(1-metiletil)-5-oxo-1H-imidazol-2-il]-5-etil-3-  
 piridincarboxílico ("imazetapir"), y ácido (+/-)-2-[4,5-  
 dihidro-4-metil-4-(1-metiletil)-5-oxo-1H-imidazol-2-il]-3-  
 quinolincarboxílico ("imazaquina"); éteres difenílicos tales  
 como de ácido 5-[2-cloro-4-(trifluorometil)fenoxi]-2-  
 nitrobenzoico ("acifluorfen"), 5-(2,4-diclorofenoxi)-2-  
 nitrobenzoato de metilo ("bifenox") y 5[2-cloro-4-  
 (trifluorometil)fenoxi]-N-(metilsulfonil)-2-nitrobenzamida  
 ("fomasafeno"); hidroxibenzonitrilos tales como 4-hidroxi-3,5-  
 diyodobenzonitrilo ("yodoxinilo") y 3,5-dibromo-4-  
 hidroxibenzonitrilo ("bromoxinilo"); sulfonilureas tales como  
 ácido 2-[[[[[[4-cloro-6-metoxi-2-  
 pirimidinil)amino]carbonil]amino]sulfonil]benzoico  
 ("clorimuron"), 2-cloro-N-[[[4-metoxi-6-metil]-1,3,5-triazin-  
 2-il)aminocarbonil]-bencensulfonamida ("clorosulfurona), ácido  
 2-[[[[[[4,6-dimetoxi-2-  
 pirimidinil)amino]carbonil]amino]sulfonil]metil]benzoico  
 ("bensulfurona"), ácido 2-[[[[4,6-dimetoxi-2-  
 pirimidinil)amino]carbonil]amino]sulfonil]-1-metil-1H-pirazol-

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

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

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

Cuando los compuestos insecticidas activos de la presente invención se usan en combinación con uno o más de segundos compuestos, por ejemplo, con otros pesticidas tales como fungicidas, los fungicidas incluyen, por ejemplo: fungicidas de bencimidazol, tales como benomilo, carbendazim, tiabendazol, y tiofanato-metilo; fungicidas de 1,2,4-triazol, tales como epoxiconazol, ciproconazol, flusilazol, flutriafol, propiconazol, tebuconazol, triadimefona y triadimenol;

fungicidas de anilida sustituida, tales como metalaxilo, oxadixilo, procimidona, y vinelozolin; fungicidas organofosforados, tales como fosetilo, iprobenfos, pirazofos, edifenfos, y tolelofos-metilo; fungicidas de morfolino, tales como fenpropimorf, tridemorf, y dodemorf; otros fungicidas de sistémicos, tales como fenarimol, imazalilo, prochloraz, tricielazol, y triforina; fungicidas de ditiocarbamato, tales como mancozeb, maneb, propineb, zineb, y ziram; fungicidas de no sistémicos, tales como clorotalonilo, diclofluanida, ditianon, y prodiona, captan, dinocap, dodina, fluazinam, gluazatina, PCNB, pencicurona, quintozeno, tricilamida, y validamicina; fungicidas inorgánicos, tales como productos de cobre y azufre, y otros fungicidas.

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

Cuando los compuestos insecticidas activos de la presente invención se usan en combinación con uno o más segundos compuestos, por ejemplo, con otros materiales tales como reguladores del crecimiento de las plantas, los reguladores del crecimiento de las plantas incluyen, por ejemplo: hidracida maleica, cloromequat, 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)-2-[4-(2,2-dimetilbenzo[d]1,3-

dioxolan-4-iloxi)butoxi]-1,3-diclorobenceno (Compuesto 2 en la tabla que figura a continuación)

#### Etapas A

Síntesis de 2,2-dimetilbenzo[d]1,3-dioxolan-4-ol como intermediario

Una mezcla agitada de 10,0 gramos (0,079 moles) de bencen-1,2,3-triol, 20 ml (0,163 moles) de 2,2-dimetoxipropano y 1,0 gramos (catalizador) de resina de intercambio iónico Amberlite® IR-120 (plus) en 50 ml de tolueno se calentó hasta 100 °C, manteniéndose durante un período de 18 horas. Después de este período, la mezcla de reacción se concentró a presión reducida en un sólido residual. El sólido se trituroó con tres porciones de 50 ml de cloruro de metileno. Los extractos orgánicos combinados se concentraron a presión reducida en un sólido residual, que luego se disolvió en cloruro de metileno y se sometió a cromatografía en columna en gel de sílice. La elución se realizó con 1:4 acetato de etilo:hexano. Se necesitó una segunda cromatografía en columna tal como se describió con anterioridad para purificar el sólido. En cada una de las cromatografías, se combinaron las fracciones apropiadas y se concentraron a presión reducida, obteniendo por último 5,3 gramos del compuesto objeto. El espectro RMN era consistente con la estructura propuesta.

Etapa B

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

Una solución agitada de 7,5 gramos (0,028 moles) de 2,6-dicloro-4-fenilmetoxifenol (compuesto conocido) y 3 ml (0,030 moles) de 1-bromo-4-clorobutano en 225 ml de DMF se enfrió en un baño de hielo, y se añadieron 5,8 gramos (0,042 moles) de carbonato de potasio. Una vez terminada la adición, la mezcla 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 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 6,7 gramos del compuesto objeto. El espectro RMN era consistente con la estructura propuesta.

Etapa C

195

Síntesis de 2-[4-(2,2-dimetilbenzo[d]1,3-dioxolan-5-oxi)butoxi]1,3-dicloro-5-(fenilmetoxi)benceno como intermediario

Se calentó una solución agitada de 0,3 gramos (0,00083 moles) de 1,3-dicloro-2-(4-clorobutoxi)-5-(fenilmetoxi)benceno, 0,17 gramos (0,00100 moles) de 2,2--dimetilbenzo[d]1,3-dioxolan-4-ol y 0,17 gramos (0,00125 moles) de carbonato de potasio en 10 ml de DMF a 80 °C durante aproximadamente 18 horas. Después de este período, la mezcla de reacción se enfrió y se añadieron 30 ml de agua. La mezcla se extrajo luego con tres porciones de 20 ml de éter dietílico. Los extractos combinados se lavaron con 20 ml de una solución acuosa saturada con cloruro de sodio. La capa orgánica se secó con sulfato de sodio, se filtró, y se concentró a presión reducida en un residuo. El residuo se purificó con cromatografía en columna en gel de sílice usando 1:1 cloruro de metileno:hexano como eluyente. Las fracciones apropiadas se combinaron y se concentraron a presión reducida, obteniendo 0,29 gramos del compuesto objeto. El espectro RMN era consistente con la estructura propuesta.

#### Etapas D

Síntesis de 4-[4-(2,2-dimetilbenzo[d]1,3-dioxolan-5-illoxi)butoxi]-3,5-diclorofenol como intermediario

Una mezcla de 0,29 gramos (0,59 milimoles) de 2-[4-(2,2-dimetilbenzo[d]1,3-dioxolan-5-oxi)butoxi]-1,3-dicloro-5-(fenilmetoxi)benceno y 0,05 gramos (catalizador) de 10% de paladio sobre carbón en 50 ml de etanol se sometió a condiciones de hidrogenación usando un hidrogenador Parr, para obtener 0,24 gramos del compuesto objeto. El espectro RMN fue consistente con la estructura propuesta.

### Etapa E

#### Síntesis del compuesto 2

Una solución agitada de 0,24 gramos (0,59 milimoles) de 4-[4-(2,2-dimetilbenzo[d]1,3-dioxolan-5-iloxi)butoxi]-3,5-diclorofenol, 0,13 gramos (0,71 milimoles) de 1,1,1,3-tetracloropropano y 0,16 gramos (1,18 milimoles) de carbonato de potasio en 8 ml de DMF se calentó a 80 °C durante 16 horas. Después de este período, la mezcla de reacción se enfrió, y luego se vertió en 20 ml de agua. La mezcla se saturó con cloruro de sodio sólido y se extrajo con tres porciones de 10 ml de éter dietílico. Los extractos combinados se lavaron con 10 ml de agua y se secaron con sulfato de sodio. La mezcla se filtró, y el filtrado se concentró a presión reducida en un residuo. El residuo se purificó con cromatografía en columna en gel de sílice usando 1:1 cloruro de metileno:hexano como eluyente. Las fracciones apropiadas se combinaron y se concentraron a presión reducida, obteniendo 0,13 gramos de

compuesto 2. El espectro RMN fue 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-[4-(2,2,3,3-tetrafluorobenzo[3,4-e]1,4-dioxan-6-iloxi)butoxi]benceno (Compuesto 9 en la tabla que figura a continuación)

### Etapa A

Síntesis de acetato de 4-[2,6-dicloro-4-(fenilmetoxi)fenoxi]butilo como intermediario

Este compuesto se preparó de una manera análoga a la establecida en la Etapa B del Ejemplo 1, usando 25 gramos (0,093 moles) de 2,6-dicloro-4-fenilmetoxifenol (compuesto conocido), 19,5 gramos (0,10 moles) de acetato de 4-bromobutilo y 19,4 gramos (0,14 moles) de carbonato de potasio en 400 ml de DMF, difiriendo en que la mezcla de reacción se calentó hasta 80 °C, en donde se mantuvo antes de su elaboración. El producto de reacción en bruto 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 33,1 gramos del compuesto objeto. El espectro RMN fue consistente con la estructura propuesta.

Etapa B

Síntesis de acetato de 4-(2,6-dicloro-4-hidroxifenoxi)butilo como intermediario

Este compuesto se preparó de una manera análoga a la establecida en la Etapa D del Ejemplo 1, usando gas hidrógeno en exceso, 33,0 gramos (0,086 moles) de acetato de 4-[2,6-dicloro-4-(fenilmetoxi)fenoxi]butilo y 0,05 gramos (catalizador) de 10% de paladio sobre carbón en 350 ml de etanol. El rendimiento del compuesto objeto fue de 25,4 gramos. El espectro RMN fue consistente con la estructura propuesta.

Etapa C

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

Este compuesto se preparó de una manera análoga a la establecida en la Etapa E del Ejemplo 1, usando 25,3 gramos (0,086 moles) de acetato de 4-(2,6-dicloro-4-hidroxifenoxi)butilo, 19,5 gramos (0,1 moles) de 1,1,1,3-tetracloropropano y 18 gramos (0,13 moles) de carbonato de potasio en 250 ml de DMF se calentó a 80 °C durante un período de 16 horas. El producto de reacción en bruto 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 27,1 gramos del compuesto objeto. El espectro RMN fue consistente con la estructura propuesta.

#### Etapas D

Síntesis de 4-[4-(3,3-dicloro-2-propeniloxy)-2,6-diclorofenoxy]butan-1-ol como intermediario

Se agitaron 27 gramos (0,067 moles) de acetato de 4-[4-(3,3-dicloroprop-2-eniloxy)-2,6-diclorofenoxy]butilo y se añadió en porciones una solución de 5,4 gramos (0,134 moles) de hidróxido de sodio en 300 ml de metanol. Una vez terminada la adición la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante un período de dos horas. Después de este período, la mezcla de reacción se agitó con 400 ml de agua y se neutralizó con ácido clorhídrico concentrado. La mezcla neutra se extrajo con cuatro porciones de 150 ml de éter dietílico, y los extractos combinados se lavaron con una porción de 150 ml de una solución acuosa saturada con cloruro de sodio. La capa orgánica se secó con sulfato de sodio, se filtró, y el filtrado se concentró a presión reducida en un residuo, obteniendo 22,5 gramos del compuesto objeto. El espectro RMN fue consistente con la estructura propuesta.

#### Etapas E

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

Una solución agitada de 223 gramos (0,062 moles) de 4-[4-(3,3-dicloro-2-propeniloxi)-2,6-diclorofenoxi]butan-1-ol y 20,6 gramos (0,062 moles) de tetrabromuro de carbono en 250 ml de cloruro de metileno se enfrió hasta 10 °C y se añadieron 17,9 gramos (0,068 moles) de trifenilfosfina en una porción. Una vez terminada la adición, la mezcla de reacción se calentó hasta temperatura ambiente, a la que se agitó durante un período de 18 horas. Después de este período, la mezcla de reacción se concentró a presión reducida en un residuo. El residuo se purificó con cromatografía en columna en gel de sílice usando 25% de cloruro de metileno en hexano como eluyente. Las fracciones apropiadas se combinaron y se concentraron a presión reducida, obteniendo 21,3 gramos del compuesto objeto. El espectro RMN fue consistente con la estructura propuesta.

#### Etapas F

##### Síntesis del Compuesto 9

Este compuesto se preparó de una manera análoga a la establecida en la Etapa B del Ejemplo 1, usando 0,21 gramos (0,50 milimoles) de 1-[4-(3,3-dicloroprop-2-eniloxi)-2,6-diclorofenoxi]-4-bromobutano, 0,12 gramos (0,55 milimoles) de 2,2,3,3-tetrafluorobenzo[3,4-e]1,4-dioxan-6-ol (compuesto

conocido) y 0,08 gramos (0,55 milimoles) de carbonato de potasio en 4 ml de DMF, difiriendo en que la mezcla de reacción se calentó hasta 50 °C, a la que se mantuvo antes de la elaboración. El producto de reacción en bruto 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 0,21 gramos del compuesto 9. El espectro RMN era consistente con la estructura propuesta.

### Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra un protocolo para la preparación de 5-(4-[4-(3,3-dicloroprop-2-eniloxi)-2,6-diclorofenoxy]butoxi)-2,2-dimetilbenzo[d]1,3-dioxolano (Compuesto 4 en la tabla que figura a continuación)

### Etapas A

Síntesis de 2,2-dimetilbenzo[d]1,3-dioxolano como intermediario

Bajo una atmósfera de nitrógeno, se agitó una solución de 10,0 gramos (0,091 moles) de catecol en 100 ml de tolueno y 100 ml de acetona y se añadieron 0,01 gramos (catalizador) de ácido para-toluensulfónico en una porción. Tras completar la adición, la mezcla de reacción se calentó a reflujo, a la que se mantuvo durante un período de 48 horas. Después de este

período, la mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente, luego se concentró a presión reducida en un residuo. El residuo se purificó con cromatografía en columna en gel de sílice usando éter de petróleo como eluyente. Las fracciones apropiadas se combinaron y se concentraron a presión reducida, obteniendo 3,3 gramos del compuesto objeto. El espectro RMN era consistente con la estructura propuesta.

### Etapas B

Síntesis de acetato de 2,2-dimetilbenzo[3,4-d]1,3-dioxolan-5-ilo como intermediario

Bajo una atmósfera de nitrógeno, se calentó una solución agitada de 3,3 gramos (0,022 moles) de 2,2-dimetilbenzo[d]1,3-dioxolano y 19,5 gramos (0,044 moles) de tetraacetato de plomo 5 en 100 ml de ácido acético hasta 80°C, a la cual se mantuvo durante un período de 18 horas. Después de este período, la mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente y se concentró a presión reducida en un residuo. El residuo se disolvió en 500 ml de acetato de etilo y se lavó con 250 ml de agua. La capa acuosa se lavó luego con dos porciones de 150 ml de acetato de etilo. La capa combinada de acetato de etilo y de lavados se secaron con sulfato de sodio, se filtraron, y el filtrado se concentró a presión reducida en un residuo. El residuo se purificó con cromatografía en columna de gel de sílice usando éter de petróleo y finalmente 1% de éter

dietílico en éter de petróleo como eluyentes. Las fracciones apropiadas se combinaron y se concentraron a presión reducida, para obtener 0,6 gramos del compuesto objeto. El espectro RMN era consistente con la estructura propuesta.

### Etapa C

Síntesis de 2,2-dimetilbenzo[d]1,3-dioxolan-5-ol como intermediario

Se agitó una solución de 0,6 gramos (0,003 moles) de acetato de 2,2-dimetilbenzo[3,4-d]1,3-dioxolan-5-ilo en 5 ml de metanol y se añadió en una porción una solución de 1,1 gramos (0,02 moles) de hidróxido de potasio en 5 ml de agua. Una vez terminada la adición, la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante un período de horas. Después de este período, la mezcla de reacción se diluyó con 50 ml de agua y se acidificó con ácido clorhídrico concentrado. La mezcla se extrajo luego con dos porciones de 100 ml de acetato de etilo. Los extractos combinados se secaron con sulfato de sodio, se filtraron y se concentraron a presión reducida, obteniendo 0,36 gramos del compuesto objeto. El espectro RMN era consistente con la estructura propuesta.

### Etapa D

Síntesis del Compuesto 4

H0  
204

Este compuesto se preparó de una manera análoga a la establecida en la Etapa B del Ejemplo 1, difiriendo en que se usó 0,1 gramos (catalizador) de 18-corona-6, además de 0,3 gramos (0,0007 moles) de 1-[4-(3,3-dicloroprop-2-eniloxi)-2,6-diclorofenoxi]-4-bromobutano (preparado como en la Etapa A a Etapa E del Ejemplo 2), 0,12 gramos (0,0007 moles) de 2,2-dimetilbenzo[d]1,3-dioxolan-5-ol y 0,19 gramos (0,0014 moles) de carbonato de potasio en 10 ml de DMF. El producto en bruto se purificó en dos etapas, primero por cromatografía en columna en alúmina (actividad III) usando cloruro de metileno como eluyente. Las fracciones apropiadas se combinaron y se concentraron a presión reducida en un residuo. Como segunda etapa en el proceso de purificación, el residuo se aplicó en una placa preparativa en capa delgada de gel de sílice y se eluyó con cloruro de metileno. La banda apropiada se recogió, dando el compuesto 4. El espectro RMN era consistente con la estructura propuesta.

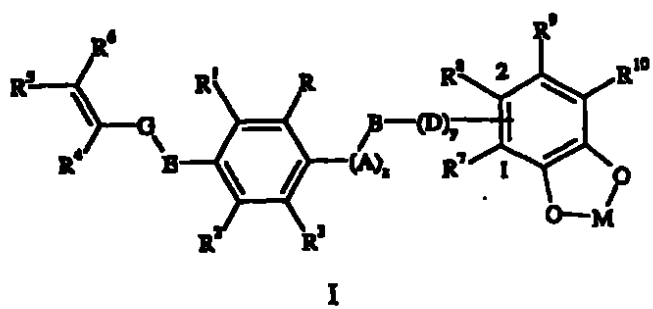
La siguiente tabla establece ejemplos de compuestos de la fórmula I:

Tabla 1

Derivados de benzodioxolano y benzodioxano insecticidas sustituidos con (dihalopropenil)fenilalquilo

ttt

205



en donde B es un grupo puente de la fórmula:

\* (CR<sup>16</sup>R<sup>17</sup>)<sub>q</sub>-(CR<sup>18</sup>R<sup>19</sup>)<sub>r</sub>-(CR<sup>20</sup>R<sup>21</sup>)<sub>s</sub>-(CR<sup>22</sup>R<sup>23</sup>)<sub>t</sub>-(CR<sup>24</sup>R<sup>25</sup>)<sub>v</sub>-(CR<sup>26</sup>R<sup>27</sup>)<sub>w</sub>,

en donde R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> son hidrógeno; R, R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son cloro; q, r, s, t, u, v y w son 0 ó 1, donde, cuando q, r, s, u, v y w son 1, R<sup>16</sup> a R<sup>27</sup>, inclusive, son hidrógeno; x e y son 1; A, D y E son O y G es (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, donde n es 1; proporcionando compuestos como se establece a continuación:

en donde M es CR<sup>32</sup>R<sup>33</sup>

| Comp. N.º | Igual a 1  | Igual a 0 | Punto de unión con el anillo benzofusionado | R <sup>7</sup> | R <sup>8</sup> | R <sup>32</sup> | R <sup>33</sup> |
|-----------|------------|-----------|---------------------------------------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|
| 1         | q, r, s, u | t, v, w   | 1                                           | --             | H              | H               | H               |
| 2         | q, r, s, u | t, v, w   | 1                                           | --             | H              | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> |
| 3         | q, r, s, u | t, v, w   | 2                                           | H              | --             | H               | H               |
| 4         | q, r, s, u | t, v, w   | 2                                           | H              | --             | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> |

442  
206

en donde  $R^1, R^2, R^4$  y  $R^9$  son hidrógeno;  $R, R^3, R^5$  y  $R^6$  son cloro;  $q, r, s, t, u, v$  y  $w$  are 0 ó 1, en donde cuando  $q, r, s, u, v$  y  $w$  son 1,  $R^{16}$  a  $R^{27}$ , inclusive, son hidrógeno;  $x$  e  $y$  son 1;  $A, D$  y  $E$  son 0, y  $G$  es  $(CH_2)_n$ , en donde  $n$  es 1; para proporcionar compuestos tal como se establecen a continuación:  
en donde  $M$  es  $CR^{32}R^{33}CR^{34}R^{35}$

| Comp. N.º | Igual a 1                 | Igual a 0 | Punto de unión con el anillo benzofusionado | $R^7$ | $R^8$ | $R^{10}$ | $R^{32}$ | $R^{33}$ | $R^{34}$ | $R^{35}$ |
|-----------|---------------------------|-----------|---------------------------------------------|-------|-------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 5         | $q, r, t, v, w$<br>$s, u$ | 1         | --                                          | H     | H.    | H        | H        | H        | H        | H        |
| 6         | $q, r, t, v, w$<br>$s, u$ | 1         | --                                          | Cl    | H     | H        | H        | H        | H        | H        |
| 7         | $q, r, t, v, w$<br>$s, u$ | 1         | --                                          | H     | Cl    | H        | H        | H        | H        | H        |
| 8         | $q, r, t, v, w$<br>$s, u$ | 2         | H                                           | --    | H     | H        | H        | H        | H        | H        |
| 9         | $q, r, t, v, w$<br>$s, u$ | 2         | H                                           | --    | H     | F        | F        | F        | F        | F        |
| 10        | $q, r, t, w$<br>$s, u, v$ | 1         | --                                          | H     | H     | H        | H        | H        | H        | H        |

43  
207

|    |            |   |    |    |   |   |   |   |   |
|----|------------|---|----|----|---|---|---|---|---|
| 11 | q, r, t, w | 1 | -- | Cl | H | H | H | H | H |
|    | S, D, V    |   |    |    |   |   |   |   |   |
| 12 | q, r, t, w | 2 |    | H  | - | F | F | F | F |
|    | s, u, v    |   |    |    |   |   |   |   |   |

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:

Datos de caracterización

| Comp.<br>N.º | Fórmulas<br>empíricas                                                         | Estado<br>físico | Comp.<br>N.º | Fórmulas<br>empíricas                                                         | Estado<br>físico |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------|------------------|--------------|-------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| 1            | C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> C <sub>14</sub> O <sub>5</sub>                | Líquido          | 2            | C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> C <sub>14</sub> O <sub>5</sub>                | Aceite           |
| 3            | C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> C <sub>14</sub> O <sub>5</sub>                | Aceite           | 4            | C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> C <sub>14</sub> O <sub>5</sub>                | Sólido           |
| 5            | C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> C <sub>14</sub> O <sub>5</sub>                | Aceite           | 6            | C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> C <sub>15</sub> O <sub>5</sub>                | Aceite           |
| 7            | C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> C <sub>15</sub> O <sub>5</sub>                | Aceite           | 8            | C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> C <sub>14</sub> O <sub>5</sub>                | Aceite           |
| 9            | C <sub>21</sub> H <sub>16</sub> C <sub>14</sub> F <sub>4</sub> O <sub>5</sub> | Aceite           | 10           | C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> C <sub>14</sub> O <sub>5</sub>                | Aceite           |
| 11           | C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> C <sub>15</sub> O <sub>5</sub>                | Aceite           | 12           | C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> C <sub>14</sub> F <sub>4</sub> O <sub>5</sub> | 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

tt6  
210

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

| Comp.<br>N.º | Mortalidad<br>porcentual | Inhibición<br>del<br>crecim.<br>porcentual | Comp.<br>N.º | Mortalidad<br>porcentual | Inhibición<br>del<br>crecim.<br>porcentual |
|--------------|--------------------------|--------------------------------------------|--------------|--------------------------|--------------------------------------------|
| 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                                        |

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.

49

213

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<br>con el anillo<br>benzo-<br>condensado | Control porcentual del gusano<br>del tabaco en un ensayo |             |
|-----------|---------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|-------------|
|           |                                                         | foliar<br>30 ppm                                         | 10 ppm      |
| 1         | 1                                                       | 70                                                       | sin ensayar |
| 2         | 1                                                       | 100                                                      | 85          |
| 3         | 2                                                       | 74                                                       | 10          |
| 4         | 2                                                       | 100                                                      | 83          |

| Comp. N.º | Punto de unión<br>con el anillo<br>benzo-<br>condensado | Control porcentual |    |
|-----------|---------------------------------------------------------|--------------------|----|
|           |                                                         | con 30 ppm         |    |
| 5         |                                                         | 1                  | 21 |

|    |   |     |
|----|---|-----|
| 6  | 1 | 54  |
| 7  | 1 | 21  |
| 8  | 2 | 100 |
| 9  | 2 | 100 |
| 10 | 1 | 62  |
| 11 | 1 | 67  |
| 12 | 2 | 100 |

La Tabla 4 muestra que, con los compuestos 1-4, que son derivados de benzodioxolano, hay una pequeña diferencia en la actividad, respecto de punto de unión de la molécula con el anillo benzocondensado. Por ejemplo, el compuesto 2, con unión con el anillo benzocondensado en la posición 1, controla el gusano del tabaco (100% a 30 ppm) tan bien como el compuesto 4 (100% a 30 ppm), con unión con el anillo benzocondensado en la posición 2. La Tabla 4 también indica que hay un aumento inesperado en la actividad insecticida con los derivados de benzodioxolano, en donde  $R^{32}$  y  $R^{33}$  son cada uno metilo. Por ejemplo, cuando se compara la actividad insecticida de los compuestos 2 y 4, en los que  $R^{32}$  y  $R^{33}$  son cada uno metilo, con la actividad insecticida de los compuestos 1 y 3, en los que  $R^{32}$  y  $R^{33}$  son cada uno hidrógeno, los compuestos 2 y 4 (100% a 30 ppm control) son claramente más activos de manera inesperada que los compuestos 1 y 3 (70% y 74%,

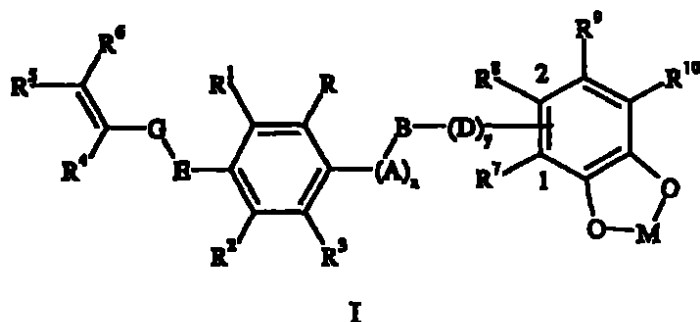
respectivamente con 30 ppm). La inesperada actividad insecticida de los derivados de benzodioxolano, en donde  $R^{32}$  y  $R^{33}$  son cada uno metilo, se vuelve aún más pronunciada a la menor velocidad de aplicación de 10 ppm. Por ejemplo, el compuesto 4 aún sigue proporcionando un control mejor que el 80% del gusano del tabaco con 10 ppm, mientras que el compuesto 3 tiene solamente 10% de control del gusano del tabaco con 10 ppm.

La Tabla 4 también muestra que con compuestos 5-12, los cuales son derivados de benzodioxano, estos compuestos con unión con el anillo benzocondensado en la posición 1 (compuestos 5, 6, 7, 10 y 11; 67% de control o menos) son menos activos que aquellos compuestos con unión con el anillo benzocondensado en la posición 2 (compuestos 8, 9 y 12; todos un 100% de control).

Sí bien esta invención se describió con énfasis sobre las formas de realización de preferencia, los expertos en el arte comprenderán que se pueden usar variaciones de las realizaciones de preferencia y que se pretende que la invención se ponga en práctica de otras maneras que las específicamente descritas en la presente. En consecuencia, la presente invención incluye todas las modificaciones abarcadas en el espíritu y el alcance de la invención, según se define en las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de la fórmula I:



en donde

-R y R<sup>3</sup> están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, halógeno, hidroxí, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), cicloalquilo (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>), alquenilo (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>), alquinilo (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>), haloalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), haloalcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), alquiltio (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), haloalquiltio (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), alquilsulfonilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), haloalquilsulfonilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), ciano, nitro; amino opcionalmente sustituido, en donde el sustituyente opcional se selecciona de alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), alquilcarbonilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) y alcoxycarbonilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>); 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;
- $-R^1$  y  $R^2$  están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, halógeno y alquilo ( $C_1-C_3$ );
- $-R^4$  es hidrógeno;

- R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> están seleccionados, de modo independiente, de halógeno;
- E está seleccionado de CH<sub>2</sub>, O, S y NR<sup>15</sup>, en donde R<sup>15</sup> está seleccionado de hidrógeno, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), arilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), alquenil (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), haloalquenil (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), dialquil (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-fosfonato, formilo, alquilcarbonilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), haloalquilcarbonilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-alquilcarbonilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), arilcarbonilo y alquilsulfonilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>);
- G está seleccionado de O, S, CH<sub>2</sub>O\* y (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, 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)<sub>p</sub> y -NR<sup>15</sup>, en donde p es un número entero seleccionado de 0, 1 y 2, y R<sup>15</sup> es como se describió con anterioridad;
- B es un grupo de puente,
- \* (CR<sup>16</sup>R<sup>17</sup>)<sub>q</sub>-(CR<sup>18</sup>R<sup>19</sup>)<sub>r</sub>-(CR<sup>20</sup>R<sup>21</sup>)<sub>s</sub>-(CR<sup>22</sup>R<sup>23</sup>)<sub>u</sub>-(CR<sup>24</sup>R<sup>25</sup>)<sub>v</sub>-(CR<sup>26</sup>R<sup>27</sup>)<sub>w</sub>-, en donde el asterisco denota unión en A;  
q, r, s, u, v y w son números enteros seleccionados, de modo independiente, de 0, 1 y 2; y  
cuando q, r, s, u, v y w son 1 ó 2,

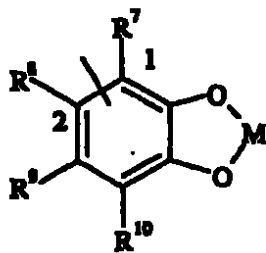
$R^{16}$  a  $R^{27}$ , inclusive, están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, alquilo ( $C_1-C_3$ ), haloalquilo ( $C_1-C_3$ ), alcoxi ( $C_1-C_3$ )-alquilo ( $C_1-C_3$ ) y cicloalquilo ( $C_3-C_6$ );

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

$L$  está seleccionado de  $CH=CH$ ;  $O$ ,  $S(O)_p$ ;  $OS(O)_2$ ,  $S(O)_2O$ ,  $NR^{28}$ ;  $N(\text{óxido})R^{28}$ ;  $NR^{28}SO_2$ ;  $NR^{28}C(=O)NR^{29}$ ;  $Si(CH_3)_2$ ;  $C(=O)$ ,  $OC(=O)$ ,  $NHC(=O)$ ;  $ON=CH$ ;  $HC=NO$ ;  $C(=O)O$ ;  $C(=O)NH$ ;  $C(=NOR^{14})$  y  $[CR^{30}R^{31}]_2$ , en donde  $p$  es como se describió con anterioridad,  $R^{28}$  y  $R^{29}$  están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, alquilo ( $C_1-C_3$ ), alquilsulfonilo ( $C_1-C_3$ ), alquilcarbonilo ( $C_1-C_3$ ), alquenilo ( $C_2-C_5$ ) y alquinilo ( $C_2-C_5$ );  $z$  es un número entero seleccionado de 1 ó 2; y  $R^{30}$  y  $R^{31}$  están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno y alquilo ( $C_1-C_3$ );

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

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



en donde

$-R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  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;

M está seleccionado de  $-CR^{32}R^{33}-$  y  $-CR^{32}R^{33}CR^{34}R^{35}-$ ,

y

cuando M es  $-CR^{32}R^{33}-$ ,  $R^{32}$  y  $R^{33}$  están seleccionados, de modo independiente, de halógeno, alquilo ( $C_1-C_3$ ), haloalquilo ( $C_1-C_3$ ) y alcoxi ( $C_1-C_3$ )-alquilo ( $C_1-C_3$ ),

y

cuando M es  $-CR^{32}R^{33}CR^{34}R^{35}-$ ,  $R^{32}$ ,  $R^{33}$ ,  $R^{34}$  y  $R^{35}$  están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, halógeno, alquilo ( $C_1-C_3$ ), haloalquilo ( $C_1-C_3$ ) y alcoxi ( $C_1-C_3$ )-alquilo ( $C_1-C_3$ );

y sus sales aceptables en agricultura.

2. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en donde R y R<sup>3</sup> están seleccionados, de modo independiente, de halógeno y alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>);

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son hidrógeno;

R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> están seleccionados, de modo independiente, de cloro, bromo, y flúor;

E es O;

G es (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, en donde n es 1;

x es 1, y A es O;

y

cuando q, r, s, u, v y w son 1 ó 2, R<sup>16</sup> a R<sup>27</sup>, 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)<sub>p</sub>; y NR<sup>15</sup>, en donde p es 0, y R<sup>15</sup> está seleccionado de hidrógeno, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), arilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), alquenil (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), y haloalquenil (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), en donde D está unido con el resto benzocondensado representado en la fórmula I en la posición 1- o 2- designada;

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

cuando M es  $-CR^{32}R^{33}-$ ,  $R^{32}$  y  $R^{33}$  están seleccionados, de modo independiente, de halógeno y alquilo ( $C_1-C_3$ ),

y

cuando M es  $-CR^{32}R^{33}CR^{34}R^{35}-$ ,  $R^{32}$ ,  $R^{33}$ ,  $R^{34}$  y  $R^{35}$  están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, halógeno y alquilo ( $C_1-C_3$ ).

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 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;

t es 0;

D es 0;

$R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  y  $R^{10}$  están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno y halógeno;

y

cuando M es  $-CR^{32}R^{33}-$ ,  $R^{32}$  y  $R^{33}$  están seleccionados, de modo independiente, de flúor y metilo,

y

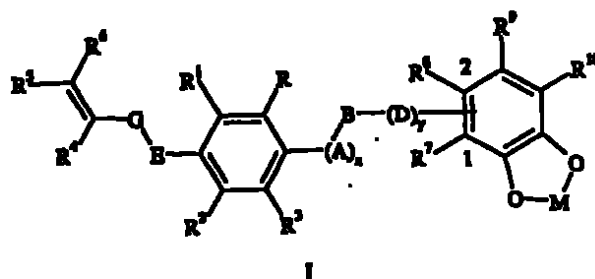
cuando M es  $-\text{CR}^{32}\text{R}^{33}\text{CR}^{34}\text{R}^{35}-$ ,  $\text{R}^{32}$ ,  $\text{R}^{33}$ ,  $\text{R}^{34}$  y  $\text{R}^{35}$  están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, flúor y metilo.

4. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 3, en donde R,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^5$  y  $\text{R}^6$  son cada uno cloro; q, r y s son 1; u y v son 0 ó 1; w es 0; y M es  $-\text{CR}^{32}\text{R}^{33}-$ , en donde  $\text{R}^{32}$  y  $\text{R}^{33}$  son cada uno metilo.

5. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 3, en donde R,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^5$  y  $\text{R}^6$  son cada uno cloro; q, r y s son 1; u y v son 0 ó 1; w es 0; M es  $-\text{CR}^{32}\text{R}^{33}\text{CR}^{34}\text{R}^{35}-$ , en donde  $\text{R}^{32}$ ,  $\text{R}^{33}$ ,  $\text{R}^{34}$  y  $\text{R}^{35}$  están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno y flúor.

6. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 5, en donde D está unido al resto benzocondensado representado en la fórmula 1 en la posición 2 designada, y  $\text{R}^{32}$ ,  $\text{R}^{33}$ ,  $\text{R}^{34}$  y  $\text{R}^{35}$  son cada uno flúor.

7. Un compuesto de la fórmula I:



en donde

$-\text{R}$  y  $\text{R}^3$  están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, halógeno o alquilo ( $\text{C}_1-\text{C}_3$ );

-R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son hidrógeno;

-E es O; G es (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, en donde n es 1;

-R<sup>4</sup> es hidrógeno;

-R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> están seleccionados, de modo independiente, de halógeno;

-x es 1 y A es O;

-B es un grupo puente

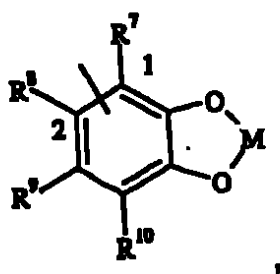
\* (CR<sup>16</sup>R<sup>17</sup>)<sub>q</sub>-(CR<sup>18</sup>R<sup>19</sup>)<sub>r</sub>-(CR<sup>20</sup>R<sup>21</sup>)<sub>s</sub>-(CR<sup>22</sup>R<sup>23</sup>)<sub>u</sub>-(CR<sup>24</sup>R<sup>25</sup>)<sub>v</sub>-(CR<sup>26</sup>R<sup>27</sup>)<sub>w</sub>, en donde

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<sup>16</sup> a R<sup>27</sup>, 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 1- o 2- designadas:



en donde

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

$-M$  es  $-CR^{32}R^{33}-$ , en donde  $R^{32}$  y  $R^{33}$  están seleccionados, de modo independiente, de halógeno y alquilo ( $C_1-C_3$ );

y sus sales aceptables en agricultura.

8. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 7, 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;

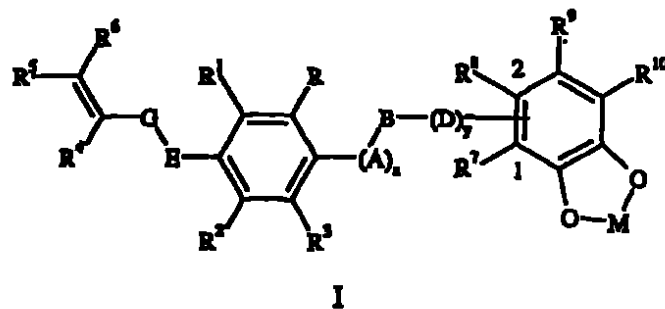
$-R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  y  $R^{10}$  están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno y halógeno;

y

$-R^{32}$  y  $R^{33}$  están seleccionados, de modo independiente, de flúor y metilo.

9. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 8, 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; y  $R^{32}$  y  $R^{33}$  son cada uno metilo.

10. Un compuesto de la fórmula I:



en donde

-R y R<sup>3</sup> están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, halógeno o alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>);

-R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son hidrógeno;

-E es O; G es (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, en donde n es 1;

-R<sup>4</sup> es hidrógeno;

-R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> están seleccionados, de modo independiente, de halógeno;

-x es 1 y A es O;

-B es un grupo puente

\* (CR<sup>16</sup>R<sup>17</sup>)<sub>q</sub>-(CR<sup>18</sup>R<sup>19</sup>)<sub>r</sub>-(CR<sup>20</sup>R<sup>21</sup>)<sub>s</sub>-(CR<sup>22</sup>R<sup>23</sup>)<sub>u</sub>-(CR<sup>24</sup>R<sup>25</sup>)<sub>v</sub>-(CR<sup>26</sup>R<sup>27</sup>)<sub>w</sub>-, en

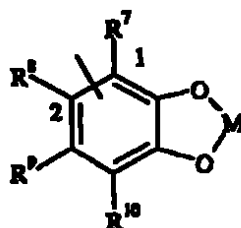
donde

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<sup>16</sup> a R<sup>27</sup>, 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 1- o 2- designadas:



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

$-M$  es  $-CR^{32}R^{33}CR^{34}R^{35}-$ , en donde  $R^{32}$ ,  $R^{33}$ ,  $R^{34}$  y  $R^{35}$  están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, halógeno y alquilo ( $C_1-C_3$ );

y sus sales aceptables en agricultura.

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  $R^{10}$  están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno y halógeno; y

$-R^{32}$ ,  $R^{33}$ ,  $R^{34}$  y  $R^{35}$  están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, flúor y metilo.

12. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 11, en donde R, R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son cada uno cloro; q, r y s son 1; u y v son 0 ó 1; w es 0; y R<sup>32</sup>, R<sup>33</sup>, R<sup>34</sup> y R<sup>35</sup> están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno y flúor.

13. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 12, en donde D está unido con el resto benzocondensado representado en la fórmula I en la posición 2 designada, y R<sup>32</sup>, R<sup>33</sup>, R<sup>34</sup> y R<sup>35</sup> son cada uno flúor.

14. 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.

15. La composición insecticida de acuerdo con la reivindicación 14, 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.

16. Un método para controlar insectos, que comprende la aplicación de una cantidad de eficacia insecticida de una composición de acuerdo con la reivindicación 14 en un sitio donde están presentes insectos o donde se espera que estén presentes.

17. Un método para controlar insectos, que comprende la aplicación de una cantidad de eficacia insecticida de una composición de acuerdo con la reivindicación 15 en un sitio

/ 185  
229 229

donde están presentes insectos o donde se espera que estén  
presentes.