



Industria y Comercio

S U P E R I N T E N D E N C I A

Delegatura de propiedad Industrial

Division de Nuevas Creaciones

PCT
SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21 EXPEDIENTE No

05-108145

54 TÍTULO DERIVADOS DE BENZODIOXOLAND
Y BENZODIOXOL PESTICIDAS
SUSTITUIDOS CON (DIHALOPROPENIL)
FENILALQUILO

51 CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71 SOLICITANTE FMC CORPORATION

DOMICILIO PHILADELPHIA, PENNSYLVANIA, EEUU

74 APODERADO CARLOS ORLANDO MAYA RODRIGUEZ

22 BOGOTÁ, D C, OCTUBRE 24 de 2005

PETITORIO

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicación : 05104145 00000000

Folios: 96

Fecha (AMB): 2005-10-24 17:45:07

Trámite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 011 PRESENTAC

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE

PCT

ENTRADA EN FASE NACIONAL

1. SOLICITUD DE:

☒ Patente de Invención☐ Patente de Modelo de Utilidad☐ Capítulo I☒ Capítulo II

SOLICITANTE

(71)

Nombre: FMC Corporation

Dirección: 1735 MARKET STREET

PHILADELPHIA

Domicilio PENNSYLVANIA U.S.A.

Lugar de Constitución: DELAWARE

Teléfono

Fax

E-mail:

IDENTIFICACION

C.C. ☐NIT ☐C.E. ☐Otro ☐Cual ☐Número: 3. REPRESENTANTE
O APODERADONombre: CARLOS ORLANDO MAYA
RODRIGUEZ

Dirección: Cr. 13 A No 28-38, Mz 2

Bufete 245. Parque Central Bavaria

Teléfono 3419841

Fax 3368592

E-mail: tmcarlos@petb.net.co

IDENTIFICACION

C.C. ☒NIT ☐C.E. ☐Otro ☐Cual ☐

Número: 17,117,818 TP: 17,402

4. INVENTOR(ES)

(72)

Nombres: 1 THEODORIDIS, George.
2 BARRON, Edward, J.
3 SUAREZ, Dominic, P.

Dirección: 1 45 Monroe Lane, Princeton, NJ 08540, EE.UU.

2 3292 Nottingham Way, Trenton, NJ 08619, EE.UU.

3 1585 Ginko Lane, Yardley, PA 19087, EE.UU.

Nacionalidad o Domicilio: 1 Ciudadano de EE.UU.

2 Ciudadano de EE.UU.

3 Ciudadano de EE.UU.

OTROS INVENTORES EN HOJA ANEXA

5. PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/US2004/013023

Fecha: 28 de abril de 2004

Publicación Internacional No. WO 2004/098284 A2

Fecha: 18 NOVIEMBRE DE 2004

6. Título (54) DERIVADOS DE BENZODIOXOLANO Y BENZODIOXOL PESTICIDAS
SUSTITUIDOS CON (DIHALOPROPENIL) FENILALQUILO

7. Clasificación Internacional (51) A61K

8. Prioridad

Si ☒ No ☐

(33) País de Origen

(32) Fecha

(31) Número de Solicitud

EE.UU.

30 ABRIL DE 2003

60/466.674

9. Comprobante de pago No. 05 - 81737 Fecha OCTUBRE 24 DE 2005

Comprobante de pago No. 05 - 81741 Fecha OCTUBRE 24 DE 2006

HOJA ANEXA INVENTORES

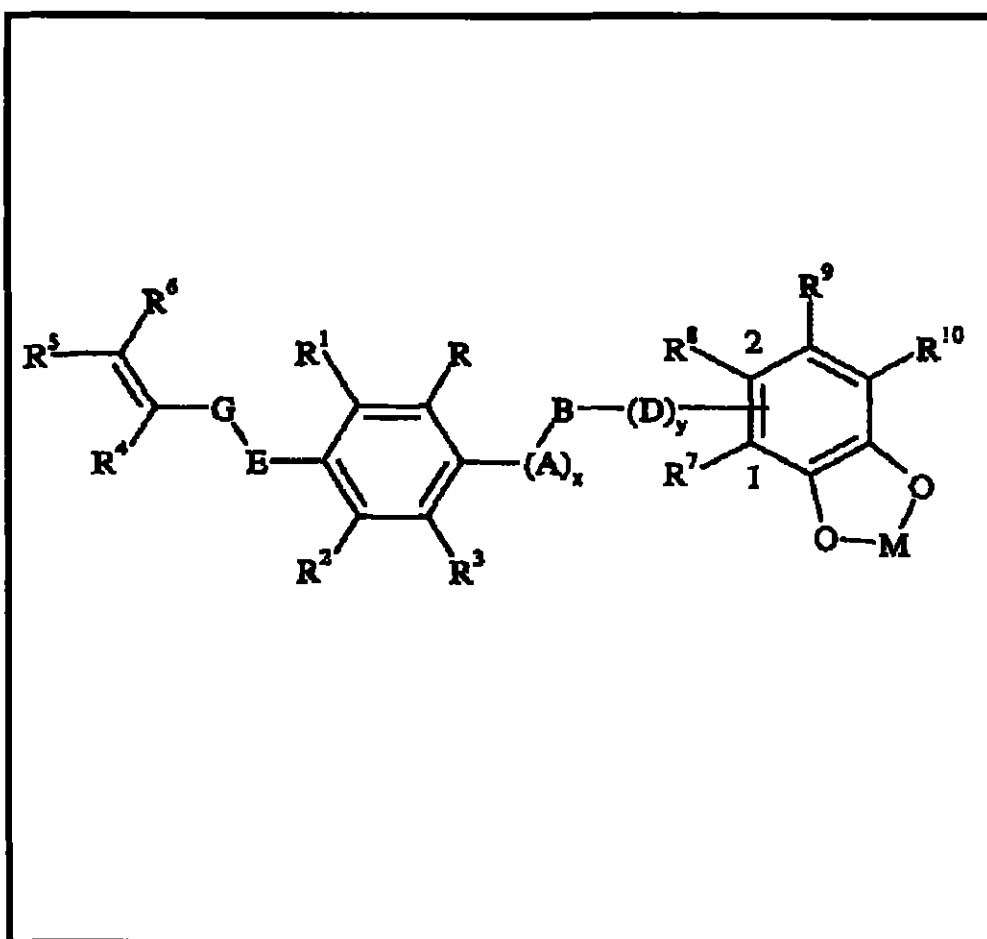
4. INVENTOR(ES) .(72)	Nombres: 4 ZHANG, Y. Larry. 5 DING, Ping. 6 LYGA, John, W. 7 WHITESIDE, Matthew P. 8 ZAWACKI, Frank, J. Dirección: 4 26 Terrier Place, Kendall Park, NJ 08824, EE.UU. 5 110 Fountayne Lane, Lawrenceville, NJ 08648, EE.UU. 6 105 Old Madisonville Road, Basking Ridge, NJ 07920, EE.UU. 7 1 Makefield Road B-48, Morrisville, PA 19067, EE.UU. 8 1226 Pebble Court, Yardley, PA 19067, EE.UU. Nacionalidad o Domicilio: 4 Ciudadano de EE.UU. 5 Ciudadano de China. 6 Ciudadano de EE.UU. 7 Ciudadano de EE.UU. 8 Ciudadano de EE.UU.
--	---

10.

Anexos

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

11. FIGURA CARACTERISTICA

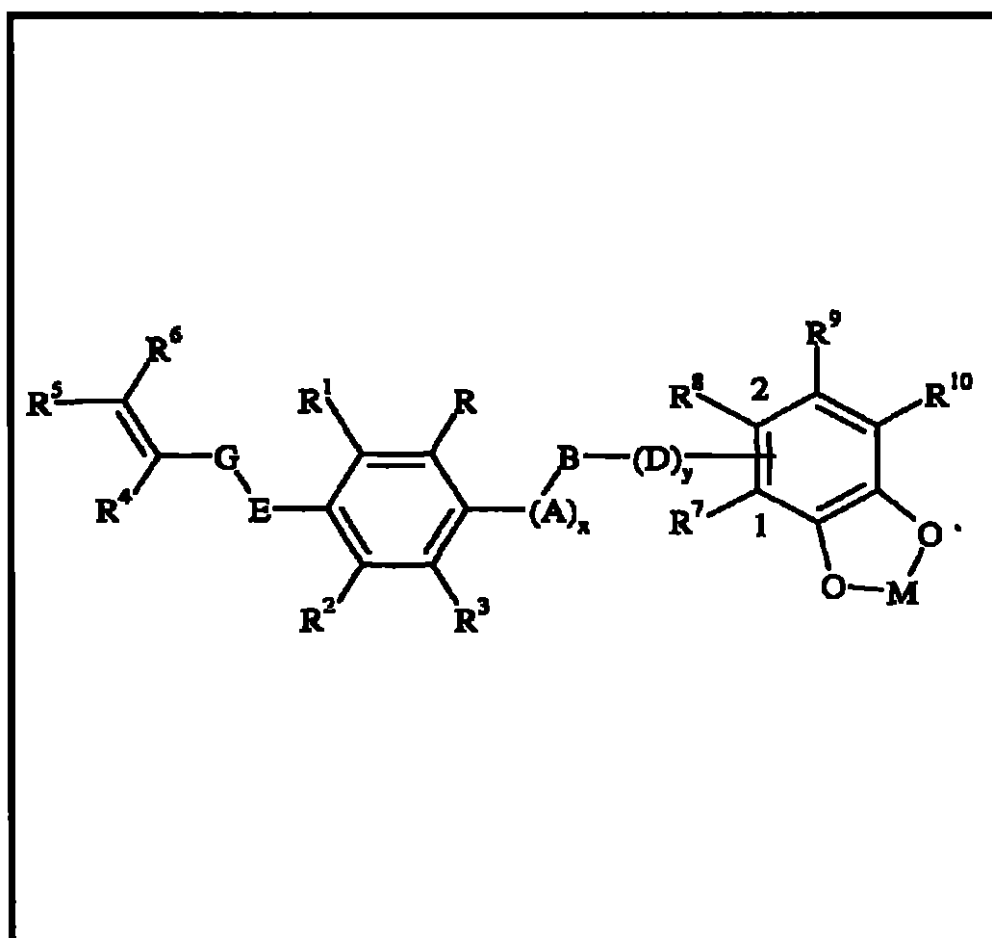


12. Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: CARLOS ORLANDO MAYA RODRIGUEZ

FIRMA:

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



14 964

5

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 05 - 81.737
FECHA : OCTUBRE 24 DE 2005

Radicacion : 05100145 00000000 Folios: 96
Fecha (GMD): 2005-10-24 17:05:07
Tramite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

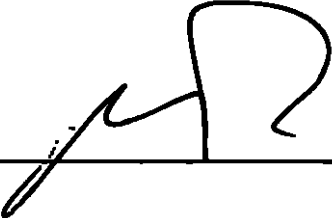
***** CONSIGNACION *****

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

***** CONCEPTO *****

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	443,000.00
	TOTAL :	\$ 443,000.

SON: CUATROCIENTOS CUARENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 05 - 81.741
FECHA : OCTUBRE 24 DE 2005

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicación : 05108145 00000000 Folios: 96
Fecha (HH): 2005-10-24 17:05:07
Trámite : 011 PCT-PATENT 379 FASE INCI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

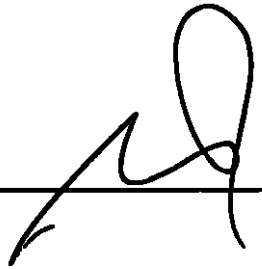
***** CONSIGNACION *****

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

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
760	50005-01-01	SOLICITUDES	117 PALABRA ADICIONAL (DE MAS DE 150)
			TOTAL : \$ 319,200.00

SON: TRESCIENTOS DIEZ Y NUEVE MIL DOSCIENTOS PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

021113281955



12:06:29

13/11/2005



ACTUACION NOTARIAL
LEY 484

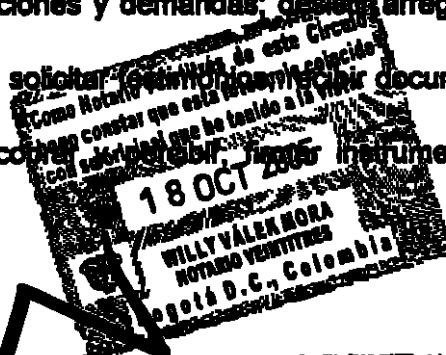


144648

7

N 001620244

FOLIO 1601.- PRIMERA COPIA.- ESCRITURA NUMERO OCHOCIENTOS CUARENTA Y CUATRO.- En la Ciudad de Buenos Aires, Capital de la República Argentina, a doce de noviembre de dos mil dos, ante mi, Escribano Autorizante, titular del Registro Notarial número 1331, **COMPARECE** el Doctor Daniel GOYTIA, argentino, mayor de edad, casado, L.E. número 4.528.965, domiciliado en Avenida Leandro N. Alem 449, 3° piso, de esta Ciudad.- El compareciente es persona hábil y de mi conocimiento, doy fe, así como que DICE: I.- Que por escritura de fecha 11 de junio de 2001, pasada ante mi al folio 1177 del Protocolo de este mismo Registro, a mi cargo, al que me remito, doy fe, se protocolizó un Poder otorgado por "FMC Corporation", con domicilio en 1735 Market Street Philadelphia, Pennsylvania, a su favor.- II.- Que viene por la presente a **SUSTITUIR** el citado mandato, reservándose para sí las facultades a favor de "CARLOS TAMAYO & ASOCIADOS" y/o Carlos Orlando Maya Rodríguez y/o Gustavo Calderon Rosero y/o Carmen Graciela Florez y/o Clara Cortes Charry, con domicilio en Carrera 7 N° 17-51, Of. 710, Edificio Carrera Séptima, Bogotá, COLOMBIA, para actuar en dicho país con las siguientes facultades: "...con poder amplio y suficiente para reca- bar de las autoridades nacionales que corresponda, sean estas administrativas y/o judiciales, la obtención de "PATENTES, MODELOS Y MARCAS, EN ARGENTINA Y EN LOS DEMÁS PAÍSES LATINOAMERICANOS", y realizar, todos los trámites conducentes para proteger los derechos de la mandante, a cuyo efecto, los faculta para efectuar ante dichas autoridades nacionales, administrativas y/o judiciales, todos los trámites necesarios a los objetos indicados, presentar solicitudes, alega- tos, oposiciones, protestas, apelaciones y demandas; desistirse, arreglar y transigir; aceptar cesiones y transferencias; solicitar testimonios, copias de documentos y otros valores; justificar explotaciones; copiar instrumentos públicos,





N 001620244

privados y escrituras públicas; para renunciar o no a las gestiones judiciales; y
hacer cuanto fuere necesario ante las autoridades nacionales, judiciales y/o ad-
ministrativas, sea como demandante o como demandado, para proteger los intere-
ses del mandante, con facultad de substituir este instrumento y revocar tal sustitución.
Se deja constancia que las facultades enumeradas en este mandato, son
meramente ejemplificativas y no limitativas de otras facultades implícitas, por cuyo
motivo, los mandatarios quedan autorizados para ejercer sin restricción alguna
todos los derechos que acuerde la ley que se relacionen y/o emerjan y/o que sean
consecuencia del objeto del presente poder y ya sea ello en razón de la legislación
vigente y/o de la legislación que en el futuro se promulgue.- LO TRANSCRIPTO ES
COPIA FIEL, doy fe, de las partes pertinentes del mandato relacionado.- LEIDA y
ratificada, así lo expresó, otorgó, aceptó y firmó, por ante mí, doy fe.- "SIGUE UNA
FIRMA".- Esta mi sello.- Ante mí: ALEJANDRO M. LIPORACE.- CONCUERDA con
su escritura matriz que pasó ante mí, al folio 1801 del Protocolo del Registro 1331,
a mi cargo. PARA LOS APODERADOS expido esta PRIMERA COPIA en UNA
FOJA de Actuación Notarial número N 001620244 que sello y firmo en el mismo
lugar y fecha de su otorgamiento.



ALEJANDRO M. LIPORACE
MATRICULA 3837
ESCRIBANO PUBLICO

26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50



L005409155

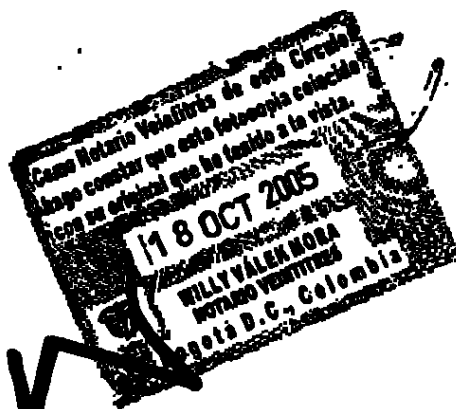
EL COLEGIO DE ESCRIBANOS de la Ciudad de Buenos Aires, Capital Federal de la República Argentina, en virtud de las facultades que le confiere la ley vigente, LEGALIZA la firma y sello del escribano **ALEJANDRO MARIA LIPORACE**

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

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




ESC. MARIA EVELINA MASSA
COLEGIO DE ESCRIBANOS
CONSEJERA



APOSTILLE

(Convention de la Haye du 5 octobre 1961)

1. PAIS _____ ARGENTINA _____

El presente documento público

2. Ha sido firmado por Maria Cristina Ries

3. Quien actúa en calidad de Es

4. Lleva el sello/timbre de Ministerio de Relaciones Exteriores

Seib

5. En Buenos Aires el 6 de Noviembre de 2002

7. Por Ministerio de Relaciones Exteriores

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES, COMERCIO

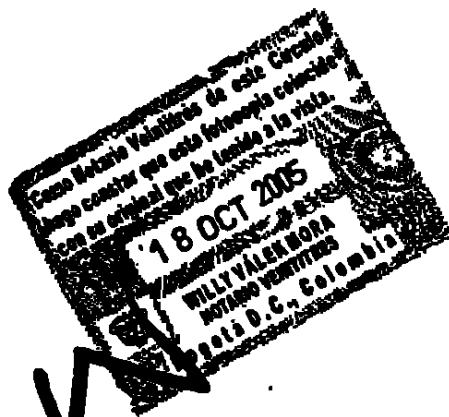
INTERNACIONAL Y CULTO

Número: 27761

Timbre:



Maria Cristina Ries
Da. MARIA CRISTINA RIES
Unidad de Coordinación Legalizaciones
Ministerio de Relaciones Exteriores
Comercio Internacional y Culto



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

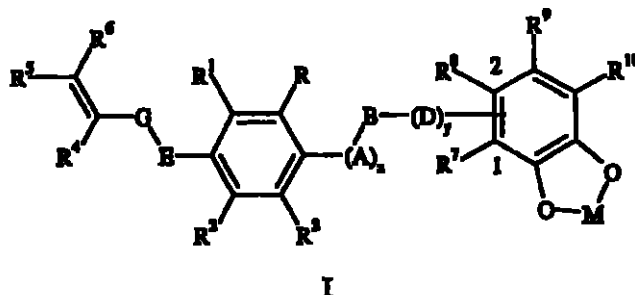
algodón, para nombrar sólo unos pocos. Para la protección de las cosechas, se buscan insecticidas y acaricidas capaces de controlar los insectos y ácaros sin dañar el cultivo, y que no tengan efectos deletéreos sobre los mamíferos y otros organismos vivos.

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 INVENCIÓN

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 R³ están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, halógeno, hidroxilo, alquilo (C₁-C₃), cicloalquilo (C₃-C₆), alqueno (C₂-C₅), alquino (C₂-C₅), haloalquilo (C₁-C₃), alcoxi (C₁-C₃), haloalcoxi (C₁-C₃), alquiltio (C₁-C₃), haloalquiltio (C₁-C₃), alquilsulfonilo (C₁-C₃), haloalquilsulfonilo (C₁-C₃), ciano, nitro; amino opcionalmente

sustituido, en donde el sustituyente opcional se selecciona de alquilo (C₁-C₄), alquilcarbonilo (C₁-C₃) y alcoxycarbonilo (C₁-C₃); imidazolilo opcionalmente sustituido, imidazolinilo opcionalmente sustituido, oxazolinilo opcionalmente sustituido, oxazolilo opcionalmente sustituido, oxadiazolilo opcionalmente sustituido, tiazolilo opcionalmente sustituido, pirazolilo opcionalmente sustituido, triazolilo opcionalmente sustituido, furanilo opcionalmente sustituido, tetrahydrofuranilo opcionalmente sustituido, dioxolanilo opcionalmente sustituido, dioxanilo opcionalmente sustituido, -C(=J)-K y -C(R¹²)-Q-R¹³, en donde el sustituyente opcional está seleccionado de alquilo (C₁-C₄), haloalquilo (C₁-C₄), alcoxí (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄)alquilo (C₁-C₄), cicloalquilo (C₃-C₆), alquenilo (C₂-C₅), alquinilo (C₂-C₅), ciano, nitro y arilo; en donde

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

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

Q está seleccionado de O, S y NR¹⁴, en donde R¹⁴ 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), alquenal (C_2-C_4)-alquilo (C_1-C_3), haloalquenal (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 , $S(O)_p$ y $-NR^{15}$, en donde p es un número entero seleccionado de 0 , 1 y 2 , y R^{15} es como se describió con anterioridad;

-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

cuando q , r , s , u , v y w son 1 ó 2 ,

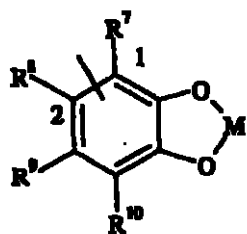
R^{16} a R^{27} , inclusive, están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, alquilo (C_1-C_3), haloalquilo (C_1-C_3), alcoxi (C_1-C_3)-alquilo (C_1-C_3) y cicloalquilo (C_3-C_6);

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 ($C_1-\tilde{C}_3$);
- 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 $-\text{CR}^{32}\text{R}^{33}-$, 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 $-\text{CR}^{32}\text{R}^{33}\text{CR}^{34}\text{R}^{35}-$, 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.

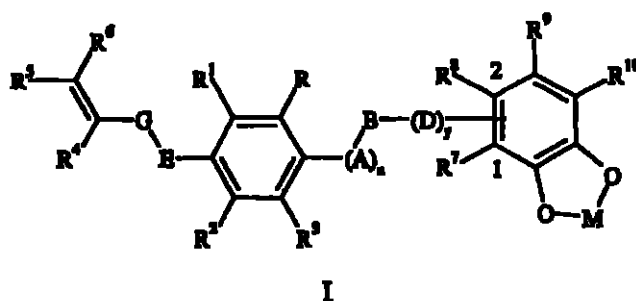
La presente invención también incluye métodos para controlar insectos, en una superficie en la que se desea un control, que comprenden la aplicación de una cantidad de eficacia insecticida de la composición anterior en el sitio donde se hallan los cultivos o en otras superficies, en donde los insectos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

12
17

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



en donde

-R y R³ están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, halógeno, hidroxilo, alquilo (C₁-C₃), cicloalquilo (C₃-C₆), alqueno (C₂-C₅), alquino (C₂-C₅), haloalquilo (C₁-C₃), alcoxi (C₁-C₃), haloalcoxi (C₁-C₃), alquiltio (C₁-C₃), haloalquiltio (C₁-C₃), alquilsulfonilo (C₁-C₃), haloalquilsulfonilo (C₁-C₃), ciano, nitro; amino opcionalmente sustituido, en donde el sustituyente opcional se selecciona de alquilo (C₁-C₄), alquylcarbonilo (C₁-C₃) y alcoxycarbonilo (C₁-C₃); imidazolilo opcionalmente sustituido, imidazolinilo opcionalmente sustituido, oxazolinilo opcionalmente sustituido, oxazolilo opcionalmente sustituido, oxadiazolilo opcionalmente sustituido, tiazolilo opcionalmente sustituido, pirazolilo opcionalmente sustituido, triazolilo

- opcionalmente sustituido, furanilo opcionalmente sustituido, tetrahidrofuranilo opcionalmente sustituido, dioxolanilo opcionalmente sustituido, dioxanilo opcionalmente sustituido, $-C(=J)-K$ y $-C(R^{12})-Q-R^{13}$, en donde el sustituyente opcional está seleccionado de alquilo (C_1-C_4), haloalquilo (C_1-C_4), alcoxi (C_1-C_4), alcoxi (C_1-C_4)alquilo (C_1-C_4), cicloalquilo (C_3-C_6), alquenilo (C_2-C_5), alquinilo (C_2-C_5), ciano, nitro y arilo; en donde
- J está seleccionado de O, S, NR^{14} y NOR^{14} , en donde R^{14} es hidrógeno, alquilo (C_1-C_4), haloalquilo (C_1-C_4), arilo y arilalquilo (C_1-C_4);
- K está seleccionado de hidrógeno, alquilo (C_1-C_3), haloalquilo (C_1-C_3), alcoxi (C_1-C_3), alquilamino (C_1-C_3) y dialquilamino (C_1-C_3);
- Q está seleccionado de O, S y NR^{14} , en donde R^{14} es como se describió con anterioridad;
- R^{12} y R^{13} están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, alquilo (C_1-C_4) y haloalquilo (C_1-C_4), y R^{12} y R^{13} pueden tomarse junto con $-T(CHR^{14})_m-$, en donde m es un número entero de 2 a 4; T está seleccionado de O, S y NR^{14} , en donde R^{14} es como se describió con anterioridad;
- $-R^1$ y R^2 están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, halógeno y alquilo (C_1-C_3);

- R⁴ es hidrógeno;
- R⁵ y R⁶ están seleccionados, de modo independiente, de halógeno;
- E está seleccionado de CH₂, O, S y NR¹⁵, en donde R¹⁵ está seleccionado de hidrógeno, alquilo (C₁-C₃), alcoxi (C₁-C₃)-alquilo (C₁-C₃), arilalquilo (C₁-C₃), alquenil (C₂-C₄)-alquilo (C₁-C₃), haloalquenil (C₂-C₄)-alquilo (C₁-C₃), dialquil (C₁-C₃)-fosfonato, formilo, alquilcarbonilo (C₁-C₃), haloalquilcarbonilo (C₁-C₃), alcoxi (C₁-C₃)-alquilcarbonilo (C₁-C₃), arilcarbonilo y alquilsulfonilo (C₁-C₃);
- G está seleccionado de O, S, CH₂O* y (CH₂)_n, en donde el asterisco denota la unión con E, y n es un número entero seleccionado de 1, 2 y 3, con la condición de que E y G no sean simultáneamente O o S,
- x es un número entero seleccionado de 0 ó 1;
y cuando x es 1,
- A está seleccionado de O, S(O)_p y -NR¹⁵, en donde p es un número entero seleccionado de 0, 1 y 2, y R¹⁵ es como se describió con anterioridad;
- B es un grupo de puente,
- * $(CR^{16}R^{17})_q - (CR^{18}R^{19})_r - (CR^{20}R^{21})_s - (CR^{22}R^{23})_u - (CR^{24}R^{25})_v - (CR^{26}R^{27})_w$, 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

cuando q, r, s, u, v y w son 1 ó 2,

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

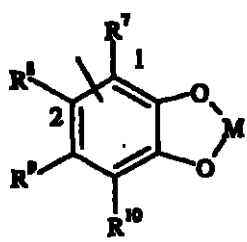
t es un número entero seleccionado de 0 ó 1; y

cuando t es 1,

L está seleccionado de CH=CH; O, S(O)_p; OS(O)₂, S(O)₂O, NR²⁸; N(óxido)R²⁸; NR²⁸SO₂; NR²⁸C(=O)NR²⁹; Si(CH₃)₂; C(=O), OC(=O), NHC(=O); ON=CH; HC=NO; C(=O)O; C(=O)NH; C(=NOR¹⁴) y [CR³⁰R³¹]₂, en donde p es como se describió con anterioridad, R²⁸ y R²⁹ están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, alquilo (C₁-C₃), alquilsulfonilo (C₁-C₃), alquilcarbonilo (C₁-C₃), alquenilo (C₂-C₅) y alquinilo (C₂-C₅); z es un número entero seleccionado de 1 ó 2; y R³⁰ y R³¹ están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno y alquilo (C₁-C₃);

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

-D está seleccionado de O; S(O)_p; y NR¹⁵, en donde p y R¹⁵ son como se describieron previamente, en donde D está unido al resto del anillo benzocondensado representado en la fórmula I en cualquiera de las posiciones 1- o 2-designadas:



en donde

-R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, halógeno, alquilo (C₁-C₄), cicloalquilo (C₃-C₆), alquenilo (C₂-C₅), alquinilo (C₂-C₅), haloalquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), haloalcoxi (C₁-C₄), alquiltio (C₁-C₄), haloalquiltio (C₁-C₄), alquilsulfonilo (C₁-C₄), haloalquilsulfonilo (C₁-C₄), ciano, nitro, arilo, alquilcarbonilamino, arilcarbonilamino y alcoxi (C₁-C₄)carbonilamino;

M está seleccionado de -CR³²R³³- y -CR³²R³³CR³⁴R³⁵-,

y

cuando M es -CR³²R³³-, R³² y R³³ están seleccionados, de modo independiente, de halógeno, alquilo (C₁-C₃), haloalquilo (C₁-C₃) y alcoxi (C₁-C₃)-alquilo (C₁-C₃),

y

cuando M es -CR³²R³³CR³⁴R³⁵-, R³², R³³, R³⁴ y R³⁵ están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, halógeno, alquilo (C₁-C₃), haloalquilo (C₁-C₃) y alcoxi (C₁-C₃)-alquilo (C₁-C₃);

y sus sales aceptables en agricultura.

22

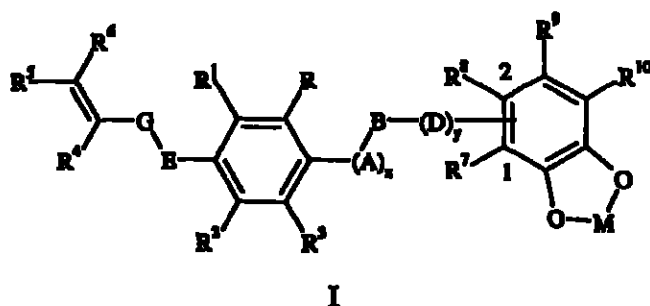
Especies preferidas dentro de estos compuestos establecidos con anterioridad son aquellos donde R^1 y R^3 están seleccionados, de modo independiente, de halógeno y alquilo (C_1-C_3); R^1 y R^2 son hidrógeno; R^5 y R^6 están seleccionados, de modo independiente, de cloro, bromo y flúor; E es O; G es $(CH_2)_n$, en donde n es 1; x es 1, y A es O; y cuando q, r, s, n, v y w son 1 ó 2, R^{16} a R^{27} , inclusive, son hidrógeno; t es 0 ó 1, y cuando t es 1, L está seleccionado de O, $OC(=O)$, $NHC(=O)$, $ON=CH$ y $CH=NO$; y es 1, y D está seleccionado de O; $S(O)_p$; y NR^{15} , en donde p es 0, y R^{15} está seleccionado de hidrógeno, alquilo (C_1-C_3), arilalquilo (C_1-C_3), alquenil (C_2-C_4)-alquilo (C_1-C_3), y haloalquenil (C_2-C_4)-alquilo (C_1-C_3), en donde D está unido al 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) 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).

Especies de particular preferencia son aquellas establecidas por los compuestos 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 $-R^{32}R^{33}CR^{34}R^{35}-$, 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 R³ están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, halógeno o alquilo (C₁-C₃);

-R¹ y R² son hidrógeno;

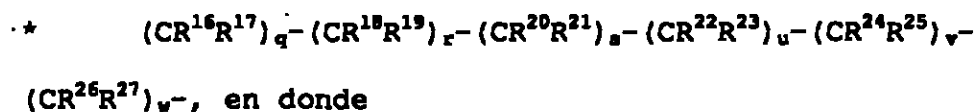
-E es O; G es (CH₂)_n, en donde n es 1;

-R⁴ es hidrógeno;

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

-x es 1 y A es O;

-B es un grupo de puente,

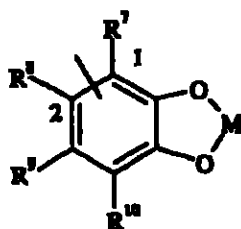


el asterisco denota unión en A; q, r, s, u, v y w son números enteros seleccionados, de modo independiente, de 0, 1 y 2; y t es 0;

y

cuando q, r, s, u, v o w son 1 ó 2, R¹⁶ a R²⁷, 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 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

25

26

•



■

-R¹ y R² son hidrógeno;

-R⁴ es hidrógeno;

■

-B es un grupo de puente,

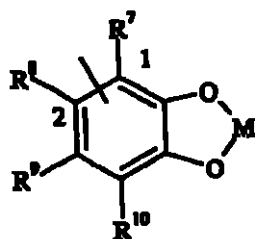
16 17 18 19

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.

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

37

32

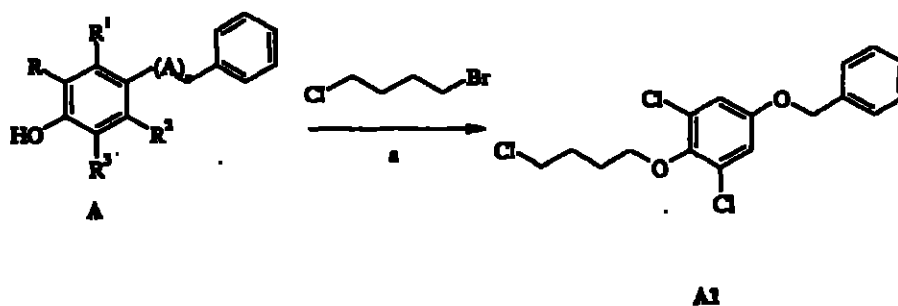
refiere a cromatografía líquida de alta presión, y se refiere, por ejemplo a un método para separar componentes de una mezcla de reacción. El término "DMF" se refiere a N,N-dimetilformamida. El término "THF" se refiere a tetrahidrofurano. El término "DBU" se refiere a 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno. El término "DEAD" se refiere a dietilazodicarboxilato. El término "halógeno" o "halo" se refiere a flúor, bromo, yodo o cloro. El término "temperatura ambiente" a menudo abreviado "TA", por ejemplo, en referencia a la temperatura de una mezcla de reacción química, se refiere a la temperatura en el rango de 20 °C a 30 °C. El término "insecticida" o "acaricida", "insecticidas" o "acaricidas" se refiere a un compuesto de la presente invención, solo o en mezcla con al menos uno de un segundo compuesto, o con al menos un portador compatible, que causa la destrucción o la inhibición de la acción de insectos o ácaros. El término "seleccionado de modo independiente de" tal como se estableció con anterioridad y en la sección de las reivindicaciones de la presente memoria descriptiva se refiere a la posibilidad de que los restos, por ejemplo R⁵ y R⁶, puedan ser iguales o puedan ser diferentes dentro del grupo en el que se hace la selección.

Los derivados de 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.

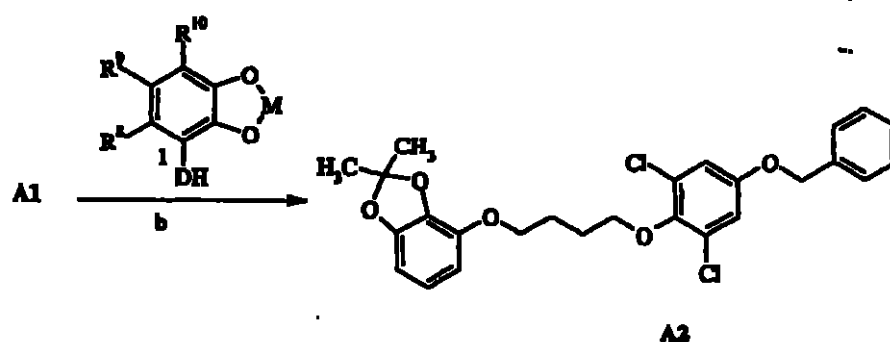
El Esquema 1 que figura a continuación ilustra un procedimiento general para sintetizar compuestos de la fórmula I en donde, por ejemplo, R^1 , R^2 , R^4 , R^9 y R^{10} son hidrógeno; R , R^3 , R^5 y R^6 son cloro; q , r , s , t , u , v y w son 0 ó 1, y cuando q , r , s , u , v y w son 1, R^{16} a R^{27} , 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



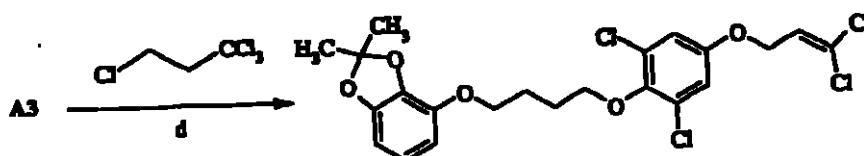
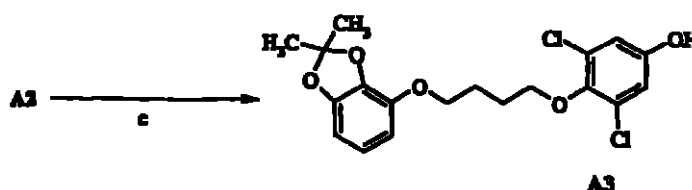
compuesto conocido

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

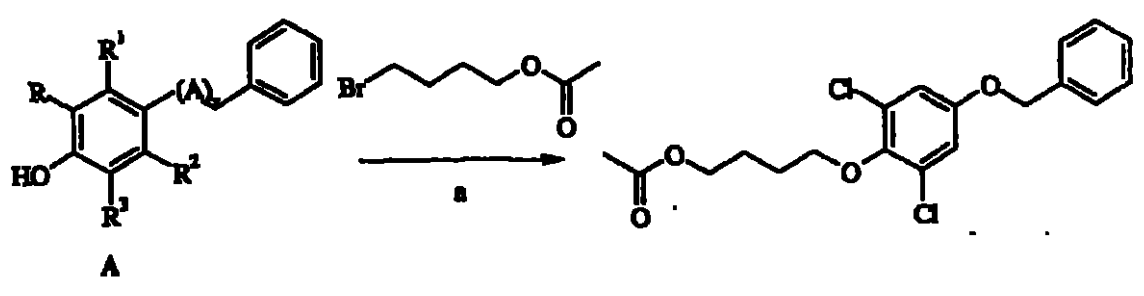
Tal como se indica en el Esquema 1, por ejemplo el
compuesto conocido 2,6-dicloro-4-fenilmetoxifenol (A) se hizo

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 0, 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:

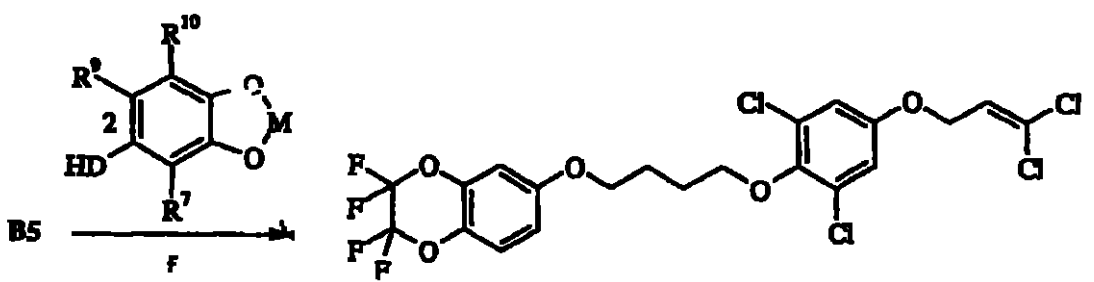
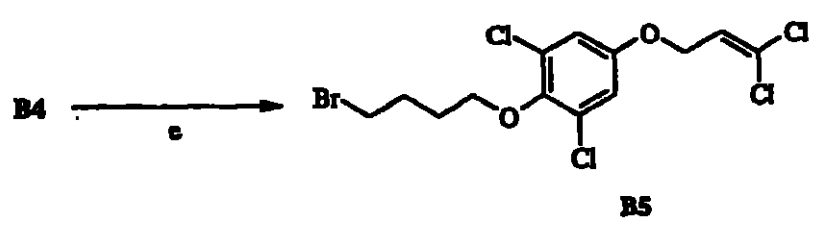
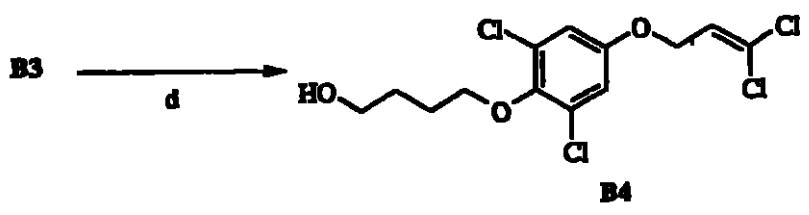
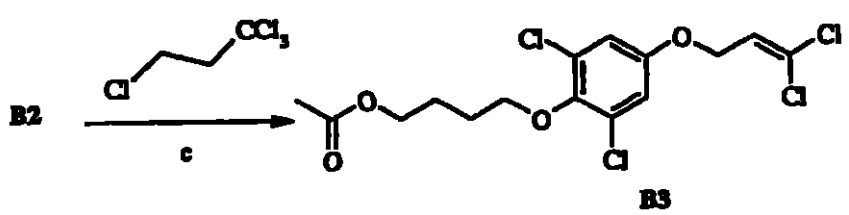
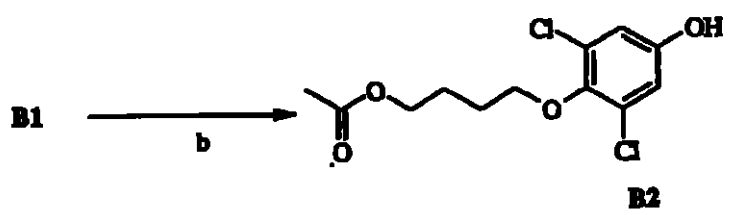
Esquema 2



compuesto conocido en donde q, r, s y u son 1;
 en donde R y R^3 son cloro; t, v y w son 0
 R^1 y R^2 son hidrógeno; x es
 1 y A es 0

37

37



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

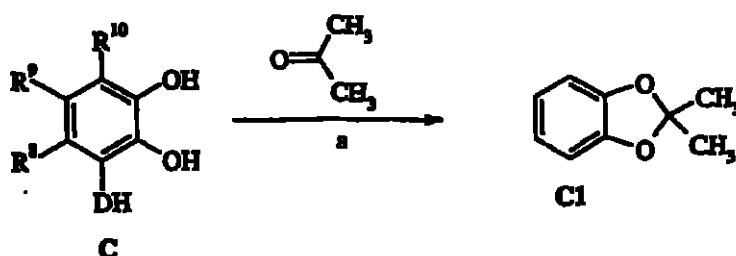
a) $K_2CO_3/DMF/80^\circ C$ b) $H_2/10\%$ de Pd sobre carbón/EtOH c)
 $K_2CO_3/DMF/80^\circ C$ d) NaOH/MeOH e) $CBR_4/Ph_3P/CH_2Cl_2$ f) $K_2CO_3/DMF/50^\circ C$

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-propeniloxi)-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.

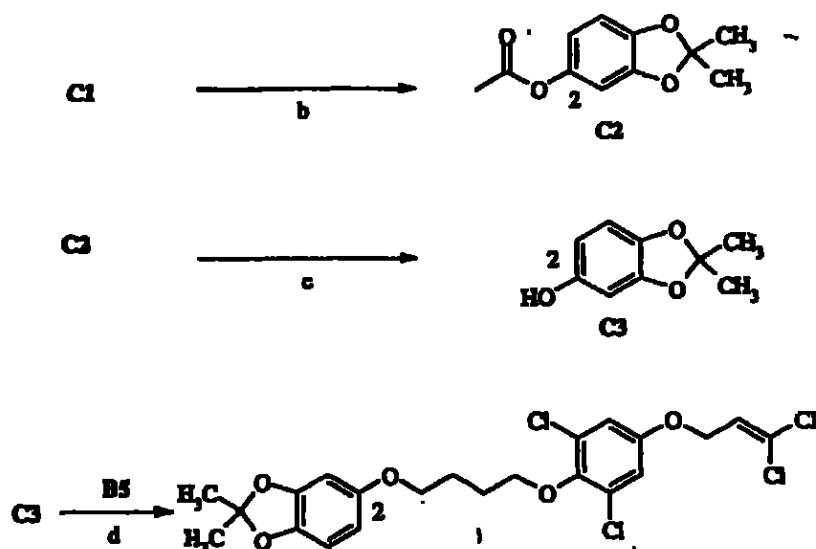
El Esquema 3 que figura a continuación ilustra un procedimiento general para sintetizar compuestos de la fórmula I tal como se indica en el Esquema 1, salvo que se preparó un derivado de 2,2-dimetilbenzo[d]1,3-dioxolan-5-ilo:

Esquema 3



en donde M
es CR³²R³³

en donde R⁷-R¹⁰ 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 (C_1). El intermediario (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 (C_2). El intermediario (C_2) se desprotegió luego con una base fuerte, proporcionando un intermediario fenólico (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,

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

43

partes de poliéster alifático sulfonado como agentes humectantes. A menudo también se agrega otro agente humectante y/o a menudo se agrega a una mezcla en un tanque para facilitar la dispersión sobre el follaje de la planta.

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

Las formulaciones fluidas son similares a las EC, salvo en que el ingrediente activo se suspende en un portador líquido, por lo general agua. Los fluidos, tal como EC, pueden incluir una pequeña cantidad de un agente tensioactivo, y en general contienen ingredientes activos en el rango de 0,5 a 95%, con frecuencia de 10 a 50%, en peso de la composición. Para la aplicación, se pueden diluir los fluidos en agua u

otros vehículos líquidos, y normalmente se aplican como rocío sobre la superficie por tratar.

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

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

Otras formulaciones de utilidad para las aplicaciones insecticidas incluyen soluciones simples del ingrediente activo en un solvente en el cual es completamente soluble en la concentración deseada, tal como acetona, naftalenos alquilados, xileno, u otros solventes orgánicos. Las formulaciones granulares, en donde el agente toxicante se

45

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-(fosfometil)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-

47

47

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-diiodobenzonitrilo ("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 fenvalerato, deltametrina, fenpropatrina, ciflutrina, flucitrinato, alfa-cipermetrina, bifentrina, cipermetrina, cihalotrina resuelta, etofenprox, esfenvalerato, 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, fluciclozurona, 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;

50

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

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

Cuando los compuestos insecticidas activos de la presente invención se usan en combinación con uno o más segundos compuestos, por ejemplo, con otros materiales tales como reguladores del crecimiento de las plantas, los reguladores del crecimiento de las plantas incluyen, por ejemplo: hidracida maleica, clormequat, etefona, giberelina, mepiquat,

tidiazona, inabenfida, triafentenol, paclobutrazol, uniconazol, 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-

~~53~~
53

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 trituró 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.

Etapas 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.

Etapas C

SS
55

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-iloxi)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.

Etapas 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

54
67

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.

Etapas 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.

Etapas 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.

Etapa D

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

Se agitaron 27 gramos (0,067 moles) de acetato de 4-[4-(3,3-dicloroprop-2-eniloxy)-2,6-diclorofenoxi]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.

Etapa 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

61

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-eniloxy)-2,6-diclorofenoxi]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.

Etapas 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.

Etapas D

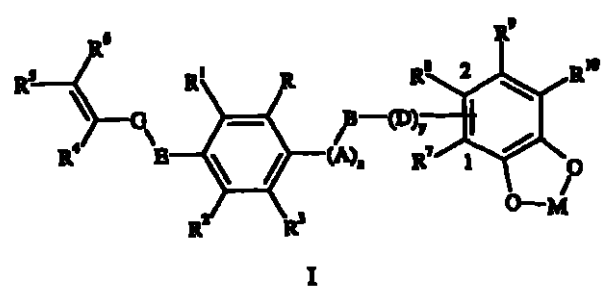
Síntesis del Compuesto 4

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
sustituídos con (dihalopropenil)fenilalquilo



en donde B es un grupo puente de la fórmula:

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

en donde 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, 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 O y G es $(CH_2)_n$, donde n es 1; proporcionando compuestos como se establece a continuación:

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

Comp. N.º	Igual a 1	Igual a 0	Punto de unión con el anillo benzofusionado	R^7	R^8	R^{32}	R^{33}
1	q, r, s, u, t, v, w	1	--	H	H	H	H
2	q, r, s, u, t, v, w	1	--	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃
3	q, r, s, u, t, v, w	2	H	--	H	H	H
4	q, r, s, u, t, v, w	2	H	--	CH ₃	CH ₃	CH ₃

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 $q, \bar{r}, s, u, v$ 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 benzofu-sionado	R^7	R^8	R^{10}	R^{32}	R^{33}	R^{34}	R^{35}
5	q, r, t, v, w s, u	1	--	H	H.	H	H	H	H	H
6	q, r, t, v, w s, u	1	--	Cl	H	H	H	H	H	H
7	q, r, t, v, w s, u	1	--	H	Cl	H	H	H	H	H
8	q, r, t, v, w s, u	2	H	--	H	H	H	H	H	H
9	q, r, t, v, w s, u	2	H	--	H	F	F	F	F	F
10	q, r, t, w s, u, v	1	--	H	H	H	H	H	H	H

~~59~~
67

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. N.º	Fórmulas empíricas	Estado físico	Comp. N.º	Fórmulas empíricas	Estado físico
1	$C_{20}H_{18}C_{14}O_5$	Líquido	2	$C_{22}H_{22}C_{14}O_5$	Aceite
3	$C_{20}H_{18}C_{14}O_5$	Aceite	4	$C_{22}H_{22}C_{14}O_5$	Sólido
5	$C_{21}H_{20}C_{14}O_5$	Aceite	6	$C_{21}H_{19}C_{15}O_5$	Aceite
7	$C_{21}H_{19}C_{15}O_5$	Aceite	8	$C_{21}H_{20}C_{14}O_5$	Aceite
9	$C_{21}H_{16}C_{14}F_4O_5$	Aceite	10	$C_{22}H_{22}C_{14}O_5$	Aceite
11	$C_{21}H_{21}C_{15}O_5$	Aceite	12	$C_{22}H_{18}C_{14}F_4O_5$	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 ($65-70^{\circ}\text{C}$) en cada cavidad de una placa de múltiples cavidades de cuatro por seis (24 cavidades) (ID# 430345-15,5 mm diám. x 17,6 mm profundidad; Corning Costar Corp., One Alewife Center, Cambridge, MA 02140). Se dejó enfriar la dieta a temperatura ambiente antes del tratamiento con el insecticida candidato.

Para determinar la actividad insecticida, se prepararon soluciones de los insecticidas candidatos para las pruebas mediante un Packard 204DT Multiprobe® Robotic System (Packard Instrument Company, 800 Research Parkway, Meriden, CT 06450), en el cual el robot primero diluyó una solución estándar 50 milimolar en DMSO del insecticida candidato con una solución 1:1 de agua/acetona (V/V) en una relación de 1:7 de solución madre de agua/acetona. El robot luego colocó con pipeta 40 microlitros de la solución así preparada en la superficie de la dieta, en cada una de tres cavidades de la placa de cavidades múltiples de 24 cavidades. Se repitió el proceso con soluciones de otros siete insecticidas candidatos. Una vez tratados, se dejaron secar los contenidos de la placa de cavidades múltiples, por lo que quedaron 0,25 milimoles de insecticida candidato en la superficie de la dieta, con una concentración de 0,25 milimolar. También se incluyeron en la prueba controles adecuados no tratados que sólo contenían DMSO en la superficie de la dieta.

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

En cada cavidad se colocó una larva de gusano del tabaco, cada una con un peso de aproximadamente cinco miligramos. Después de colocar las larvas cada una en una cavidad, se selló la placa con cinta adhesiva de película de polietileno transparente. Se perforó la cinta sobre cada cavidad para asegurar el adecuado suministro de aire. Luego se mantuvieron las placas en cámara de crecimiento a 25°C y 60% de humedad relativa durante cinco días (luz 14 horas/día).

Después del período de cinco días de exposición se evaluó la actividad insecticida para cada tasa de aplicación del insecticida candidato, como porcentaje de inhibición del peso de los insectos respecto del peso de los insectos de los

controles no tratados, y el porcentaje de mortalidad, comparado con la cantidad total de insectos infestados.

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

Tabla 3
Actividad insecticida de determinados derivados de 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. N.º	Mortalidad porcentual	Inhibición del crecim. porcentual	Comp. N.º	Mortalidad porcentual	Inhibición del crecim. 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

31

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.

73

73

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

Tabla 4
Actividad contra el gusano del tabaco en el follaje

Comp. N.º	Punto de unión con el anillo benzo- condensado	Control porcentual del gusano del tabaco en un ensayo	
		foliar	
		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 con el anillo benzo- condensado	Control porcentual	
		con 30 ppm	
5		1	21


 74

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%,

75

75

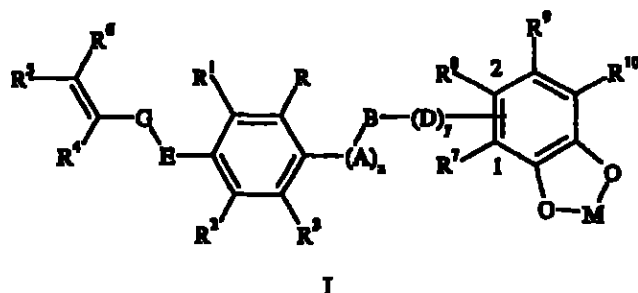
respectivamente con 30 ppm). La inesperada actividad insecticida de los derivados de benzodioxolano, en donde R^{32} y R^{33} son cada uno metilo, se vuelve aún más pronunciada a la menor velocidad de aplicación de 10 ppm. Por ejemplo, el compuesto 4 aún sigue proporcionando un control mejor que el 80%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

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

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de la fórmula I:



en donde

-R y R³ están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, halógeno, hidroxilo, alquilo (C₁-C₃), cicloalquilo (C₃-C₆), alqueno (C₂-C₅), alquino (C₂-C₅), haloalquilo (C₁-C₃), alcoxi (C₁-C₃), haloalcoxi (C₁-C₃), alquiltio (C₁-C₃), haloalquiltio (C₁-C₃), alquilsulfonilo (C₁-C₃), haloalquilsulfonilo (C₁-C₃), ciano, nitro; amino opcionalmente sustituido, en donde el sustituyente opcional se selecciona de alquilo (C₁-C₄), alquilcarbonilo (C₁-C₃) y alcoxycarbonilo (C₁-C₃); imidazolilo opcionalmente sustituido, imidazolinilo opcionalmente sustituido, oxazolinilo opcionalmente sustituido, oxazolilo opcionalmente sustituido, oxadiazolilo opcionalmente sustituido, tiazolilo opcionalmente sustituido, pirazolilo opcionalmente sustituido, triazolilo opcionalmente sustituido, furanilo opcionalmente

78

77

- 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;

- R⁵ y R⁶ están seleccionados, de modo independiente, de halógeno;
- E está seleccionado de CH₂, O, S y NR¹⁵, en donde R¹⁵ está seleccionado de hidrógeno, alquilo (C₁-C₃), alcoxi (C₁-C₃)-alquilo (C₁-C₃), arilalquilo (C₁-C₃), alquenil (C₂-C₄)-alquilo (C₁-C₃), haloalquenil (C₂-C₄)-alquilo (C₁-C₃), dialquil (C₁-C₃)-fosfonato, formilo, alquilcarbonilo (C₁-C₃), haloalquilcarbonilo (C₁-C₃), alcoxi (C₁-C₃)-alquilcarbonilo (C₁-C₃), arilcarbonilo y alquilsulfonilo (C₁-C₃);
- G está seleccionado de O, S, CH₂O* y (CH₂)_n, en donde el asterisco denota la unión con E, y n es un número entero seleccionado de 1, 2 y 3, con la condición de que E y G no sean simultáneamente O o S,
- x es un número entero seleccionado de 0 ó 1;
y cuando x es 1,
- A está seleccionado de O, S(O)_p y -NR¹⁵, en donde p es un número entero seleccionado de 0, 1 y 2, y R¹⁵ es como se describió con anterioridad;
- B es un grupo de puente,
- * (CR¹⁶R¹⁷)_q-(CR¹⁸R¹⁹)_r-(CR²⁰R²¹)_s-(CR²²R²³)_u-(CR²⁴R²⁵)_v-(CR²⁶R²⁷)_w-, en donde el asterisco denota unión en A;
q, r, s, u, v y w son números enteros seleccionados, de modo independiente, de 0, 1 y 2; y
cuando q, r, s, u, v y w son 1 ó 2,

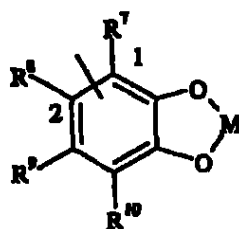
R^{16} a R^{27} , inclusive, están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, alquilo (C₁-C₃), haloalquilo (C₁-C₃), alcoxi (C₁-C₃)-alquilo (C₁-C₃) y cicloalquilo (C₃-C₆);

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

L está seleccionado de CH=CH; O, S(O)_p; OS(O)₂, S(O)₂O, NR²⁸; N(óxido)R²⁸; NR²⁸SO₂; NR²⁸C(=O)NR²⁹; Si(CH₃)₂; C(=O), OC(=O), NHC(=O); ON=CH; HC=NO; C(=O)O; C(=O)NH; C(=NOR¹⁴) y [CR³⁰R³¹]₂, en donde p es como se describió con anterioridad, R²⁸ y R²⁹ están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, alquilo (C₁-C₃), alquilsulfonilo (C₁-C₃), alquilcarbonilo (C₁-C₃), alquenilo (C₂-C₅) y alquinilo (C₂-C₅); z es un número entero seleccionado de 1 ó 2; y R³⁰ y R³¹ están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno y alquilo (C₁-C₃);

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

-D está seleccionado de O; S(O)_p; y NR¹⁵, en donde p y R¹⁵ son como se describieron previamente, en donde D está unido al resto del anillo benzocondensado representado en la fórmula I en cualquiera de las posiciones 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.

~~82~~
81

2. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en donde R y R³ están seleccionados, de modo independiente, de halógeno y alquilo (C₁-C₃);

R¹ y R² son hidrógeno;

R⁵ y R⁶ están seleccionados, de modo independiente, de cloro, bromo, y flúor;

E es O;

G es (CH₂)_n, en donde n es 1;

x es 1, y A es O;

y

cuando q, r, s, u, v y w son 1 ó 2, R¹⁶ a R²⁷, inclusive, son hidrógeno;

t es 0 ó 1,

y

cuando t es 1,

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

y es 1,

y

D está seleccionado de O; S(O)_p; y NR¹⁵, en donde p es 0, y R¹⁵ está seleccionado de hidrógeno, alquilo (C₁-C₃), arilalquilo (C₁-C₃), alquenil (C₂-C₄)-alquilo (C₁-C₃), y haloalquenil (C₂-C₄)-alquilo (C₁-C₃), en donde D está unido con el resto benzocondensado representado en la fórmula I en la posición 1- o 2- designada;

83

82

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

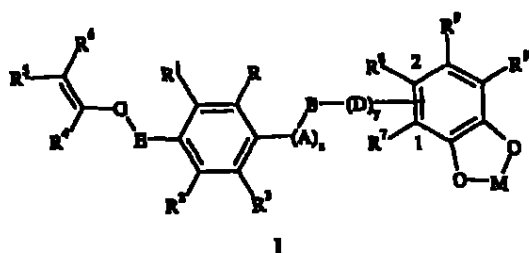
cuando M es $-\text{CR}^{32}\text{R}^{33}\text{CR}^{34}\text{R}^{35}-$, R^{32} , R^{33} , R^{34} y R^{35} están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno, flúor y metilo.

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

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

7. Un compuesto de la fórmula I:



en donde

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

-R¹ y R² son hidrógeno;

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

-R⁴ es hidrógeno;

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

-x es 1 y A es O;

-B es un grupo puente

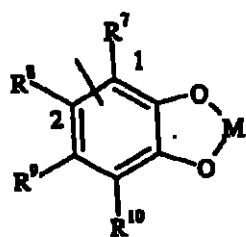
* (CR¹⁶R¹⁷)_q-(CR¹⁸R¹⁹)_r-(CR²⁰R²¹)_s-(CR²²R²³)_u-(CR²⁴R²⁵)_v-(CR²⁶R²⁷)_w, en donde

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

y

cuando q, r, s, u, v o w son 1 ó 2, R¹⁶ a R²⁷, 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

~~85~~
85

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

-M es -CR³²R³³-, en donde R³² y R³³ están seleccionados, de modo independiente, de halógeno y alquilo (C₁-C₃);

y sus sales aceptables en agricultura.

8. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 7, en donde R y R³ están seleccionados, de modo independiente, de cloro y metilo;

R⁵ y R⁶ están seleccionados, de modo independiente, de cloro y bromo;

q, r, s, u, v y w son 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;

-R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ están seleccionados, de modo independiente, de hidrógeno y halógeno;

y

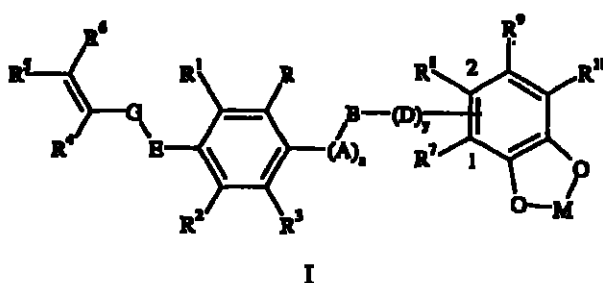
-R³² y R³³ están seleccionados, de modo independiente, de flúor y metilo.

9. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 8, en donde R, R³, R⁵ y R⁶ son cada uno cloro; q, r y s son 1; u y v son 0 ó 1; w es 0; y R³² y R³³ son cada uno metilo.

10. Un compuesto de la fórmula I:

89

86



en donde

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

-R¹ y R² son hidrógeno;

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

-R⁴ es hidrógeno;

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

-x es 1 y A es O;

-B es un grupo puente

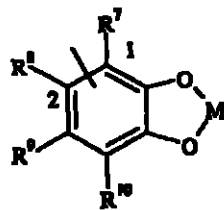
* (CR¹⁶R¹⁷)_q-(CR¹⁸R¹⁹)_r-(CR²⁰R²¹)_s-(CR²²R²³)_u-(CR²⁴R²⁵)_v-(CR²⁶R²⁷)_w, en donde

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

y

cuando q, r, s, u, v o w son 1 ó 2, R¹⁶ a R²⁷, 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, R³, R⁵ y R⁶ son cada uno cloro; q, r y s s^on 1; u y v son 0 ó 1; w es 0; y R³², R³³, R³⁴ y R³⁵ 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 R³², R³³, R³⁴ y R³⁵ 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

80

89

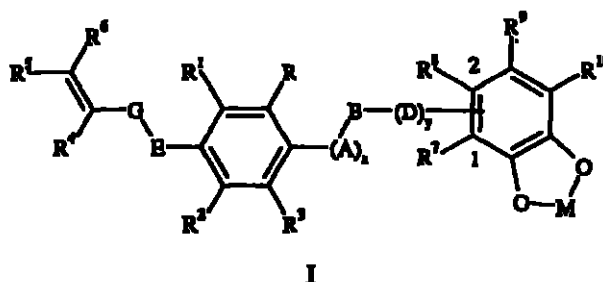
donde están presentes insectos o donde se espera que estén
presentes.

90

9K

DERIVADOS DE BENZODIOXOLANO Y BENZODIOXOL PESTICIDAS
SUSTITUIDOS CON (DIHALOPROPENIL)FENILALQUILO

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 R¹⁰, 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

QR

QR

91

a un sitio en donde los insectos están presentes o se espera
que estén presentes.

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau



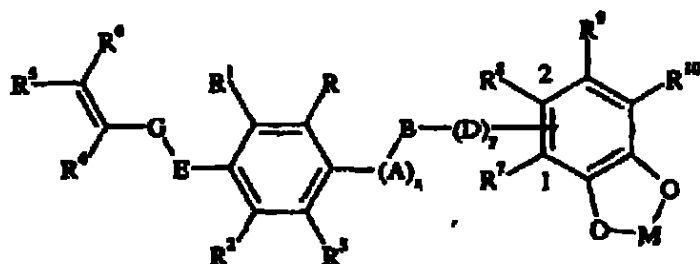
(43) International Publication Date
18 November 2004 (18.11.2004)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2004/098284 A2

- (51) International Patent Classification⁷: 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]; 3392 Nottingham Way, Trenton, NJ 08619 (US); SUAREZ, Dominick, P. [US/US]; 1585 Ginkgo Lane, Yardley, PA 19067 (US); ZHANG, Y., Larry [US/US]; 36 Terrier Place, Kendall Park, NJ 08824 (US); DING, Ping [CN/US]; 110 Fountayne Lane, Lawrenceville, NJ 08648 (US); LYGA, John, W. [US/US]; 105 Old Madisonville Road, Basking Ridge, NJ 07920 (US); WHITESIDE, Matthew, P. [US/US]; 1 Mainfield Road B-48, Morrisville, PA 19067 (US).
- (84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published:
— without international search report and to be republished upon receipt of that report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "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



(II)

(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 R¹⁰, 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.

Extracto de p. folios 94, 95 y 96

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DEL TRAMITE

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

Firma Responsable:

Fecha:

94 ~~100~~

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

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

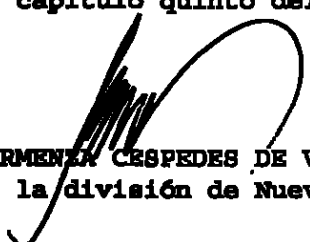
REFERENCIA	Radicación No.	5 108145
	Solicitud internacional	US2004/013023
	Fecha inicio fase nacional	30/11/2005
	Trámite	11
	Evento	379
	Actuación	430
	Oficio No.	10703

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

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

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

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


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

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de
fecha 23 NOV 20
adpa11