



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

06-100242

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO

" INSECTICIDAS DE ANTRANILAMIDA "

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

CO7D 231/16

71. SOLICITANTE

E.I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY

DOMICILIO

DELAWARE, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

74. APODERADO

AWARO CORREA ORDOÑEZ
T.P. 20281

22. BOGOTÁ, D. C.,

OCTUBRE 04, 2006

Pol. Gen.
R.N. 15-11-2001

(FORMA P-10)

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Rad: 06-100242- -00000-0000

PAG 2005-10-04 16:13:05 Dep. 2020 NUECREACIONES

ación

118. 11 PATENTE IYB

EYE 379 FASE NACIONAL II

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

①

SOLICITUD DE :

☒

Patente de Invención

☐

Patente de Modelo de Utilidad

☐

Capítulo I.

☒

Capítulo II.

②

SOLICITANTE

(71)

Nombre: E.I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY

Dirección: 1007 Market Street, Wilmington, Delaware 19898,
Estados Unidos de América

Nacionalidad o Domicilio: Delaware, Estados Unidos de América

Lugar de Constitución:

Teléfono:

Fax:

E-Mail

IDENTIFICACION

C.C.

☐

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número

③

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: ALVARO CORREA ORDOÑEZ

Dirección: Avenida 82 No.10-62 Piso 6

Teléfono: 634 1500

Fax: 376 2211

E-Mail: office.bogota@bakernet.com

IDENTIFICACION

C.C.

☒

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número

79.143.386 de

Usaquén

TP 20.281

④

INVENTOR (ES)
(72)

Nombre: LAHM, George Philip y SELBY, Thomas Paul

Dirección: 148 Fairhill Drive, Wilmington, Delaware 19808, Estados Unidos de América y 116 Hunter Court, Wilmington, Delaware 19808, Estados Unidos de América, respectivamente

Nacionalidad o Domicilio: Estadounidenses

⑤

PCT (85)

Solicitud Internacional No. PCT/US2005/012465

Fecha 12/04/2005

Publicación Internacional No. WO 2005/118552

Fecha 15/12/2005

⑥

Título (54)

INSECTICIDAS DE ANTRANILAMIDA

⑦

Clasificación Internacional (51)

C07D 231/16

⑧

Prioridad

SI

☒

NO

☐

(33) País de Origen

US

(32) Fecha

13/04/2004

(31) Número de Solicitud

60561,813

⑨

Comprobante de pago No. 6-64868

Fecha 24-AGO-2006

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página

10

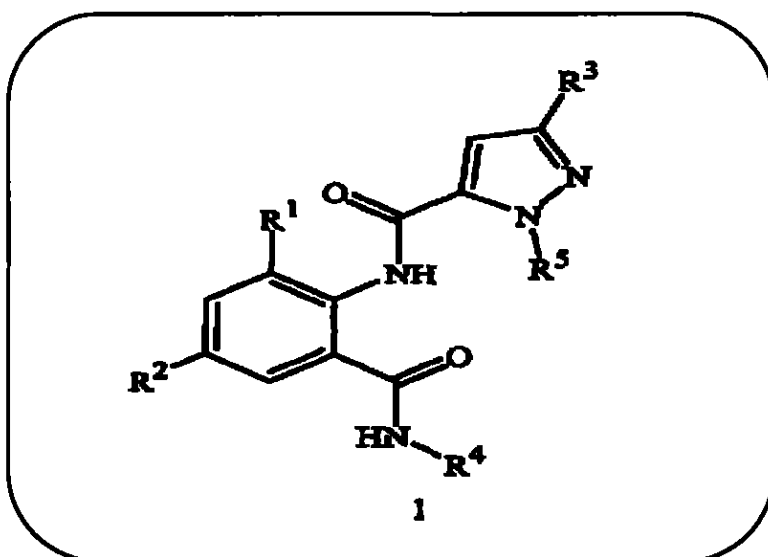
ANEXOS

00002

- ☒ 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: Reporte de Búsqueda Internacional, Opinión Escrita, Modificación a dirección de un inventor, Extractos

11

FIGURA CARATERISTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: ALVARO CORREA ORDÓÑEZ

FIRMA:

C.C. 79.143.388 de Usaquén

T.P. 20281

Instrucciones para la presentación de los anexos, ver reverso de esta página

00 019

00000

3

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rad: 06-100242- -00000-0000
Fee: 2006-10-04 16:15:05 Dep. 2020 NUECREACIONES
Tra: 11 PATENTE/VI
Exe: 379 FASENACIONALI
CALLE REPRESENTACION Calle: 2014

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

FORMA OFICIAL DE CAJA : 06 - 84,868
FECHA : AGOSTO 24 DE 2006

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
RAMON BECK LARA RODRIGUEZ	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	49367693	24/08/2006	65,767,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	1
		TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	463,000.00
		TOTAL :	\$ 463,000.00

SON: CUATROCIENTOS SESENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE : 

FORMA OFICIAL DE CAJA : 06 - 84,868
FECHA : AGOSTO 24 DE 2006

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
15 December 2005 (15.12.2005)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2005/118552 A3

(51) International Patent Classification⁷: C07D 231/16,
A01N 43/56

(21) International Application Number:
PCT/US2005/012465

(22) International Filing Date: 12 April 2005 (12.04.2005)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/561,813 13 April 2004 (13.04.2004) US

(71) Applicant (for all designated States except US): E.I.
DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY [US/US];
1007 Market Street, Wilmington, Delaware 19898 (US).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): LAHM, George,
Philip [US/US]; 148 Fairhill Drive, Wilmington, Delaware
19808 (US). SELBY, Thomas, Paul [US/US]; 116 Hunter
Court, Wilmington, Delaware 19808 (US).

(74) Agent: BIRCH, Linda, D.; E. I. DU PONT DE
NEMOURS AND COMPANY, Legal Patent Records Cen-
ter, 4417 Lancaster Pike, Wilmington, Delaware 19805
(US).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,

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

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, 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).

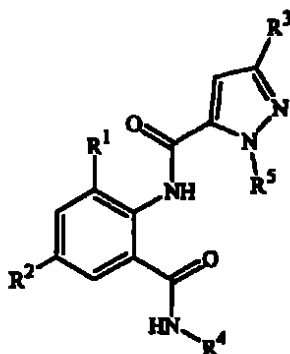
Published:

- with international search report
- before the expiration of the time limit for amending the
claims and to be republished in the event of receipt of
amendments

(88) Date of publication of the international search report:
26 January 2006

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

(54) Title: ANTHRANILAMIDE INSECTICIDES



(I)

(57) Abstract: This invention provides compounds of Formula (1), *N*-oxides and suitable salts thereof, wherein R^1 is Me, Cl, Br or I; R^2 is Cl, Br, I or -CN; R^3 is Cl, Br, CF_3 , OCH_2CF_3 or OCH_2H ; R^4 is H; or C_{1-4} alkyl, C_{2-4} alkenyl or C_{2-4} alkynyl, each optionally substituted with CN or Sme; and R^5 is phenyl substituted with 1 to 3 substituents selected from the group consisting of F, Cl, Br and Me. Also disclosed are methods for controlling an invertebrate pest comprising contacting the invertebrate pest or its environment with a biologically effective amount of a compound of Formula (1), an *N*-oxide thereof or a suitable salt of the compound (e.g., as a composition described herein). This invention also pertains to a composition for controlling an invertebrate pest comprising a biologically effective amount of a compound of Formula (1), an *N*-oxide thereof or a suitable salt of the compound and at least one additional component selected from the group consisting of a surfactant, a solid diluent and a liquid diluent.

ANTHRANILAMIDE INSECTICIDES

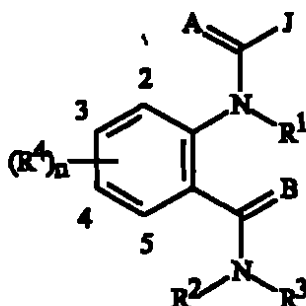
FIELD OF THE INVENTION

This invention relates to certain anthranilamides, their *N*-oxides, salts and compositions suitable for agronomic and nonagronomic uses, including those uses listed below, and a method of their use for controlling invertebrate pests in both agronomic and nonagronomic environments.

BACKGROUND OF THE INVENTION

The control of invertebrate pests is extremely important in achieving high crop efficiency. Damage by invertebrate pests to growing and stored agronomic crops can cause significant reduction in productivity and thereby result in increased costs to the consumer. The control of invertebrate pests in forestry, greenhouse crops, ornamentals, nursery crops, stored food and fiber products, livestock, household, and public and animal health is also important. Many products are commercially available for these purposes, but the need continues for new compounds that are more effective, less costly, less toxic, environmentally safer or have different modes of action.

WO 01/070671 discloses *N*-acyl anthranilic acid derivatives of Formula i as arthropodocides



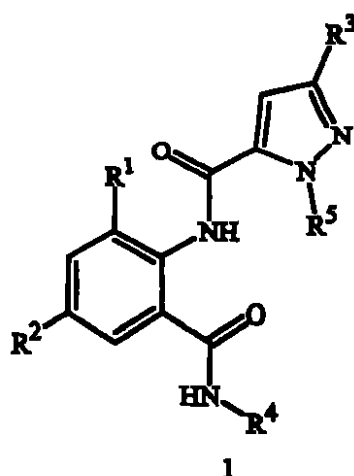
i

wherein, *inter alia*, A and B are independently O or S; J is an optionally substituted phenyl ring, 5- or 6-membered heteroaromatic ring, naphthyl ring system or an aromatic 8-, 9- or 10-membered fused heterobicyclic ring system; R¹ and R³ are independently H or optionally substituted C₁-C₆ alkyl; R² is H or C₁-C₆ alkyl; each R⁴ is independently H, C₁-C₆ alkyl, C₁-C₆ haloalkyl, halogen or CN; and n is 1 to 4.

SUMMARY OF THE INVENTION

This invention is directed to compounds of Formula 1 including all geometric and stereoisomers, *N*-oxides, and agronomic or nonagronomic salts thereof, agricultural and nonagricultural compositions which include them and their use for controlling invertebrate pests:

2



wherein

R¹ is Me, Cl, Br or I;

R² is Cl, Br, I or -CN;

5 R³ is Cl, Br, CF₃, OCH₂CF₃, or OCF₂H;

R⁴ is H; or C₁-C₄ alkyl, C₂-C₄ alkenyl or C₂-C₄ alkynyl, each optionally substituted with CN or SMe; and

R⁵ is phenyl substituted with 1 to 3 substituents selected from the group consisting of F, Cl, Br and Me.

10 This invention also provides a composition for controlling an invertebrate pest comprising a biologically effective amount of a compound of Formula 1 and at least one additional component selected from the group consisting of a surfactant, a solid diluent and a liquid diluent. This invention also pertains to a composition comprising a biologically effective amount of a compound of Formula 1 and an effective amount of at least one
15 additional biologically active compound or agent.

This invention also provides a method for controlling an invertebrate pest comprising contacting the invertebrate pest or its environment with a biologically effective amount of a compound of Formula 1 (e.g., as a composition described herein). This invention also relates to such method wherein the invertebrate pest or its environment is contacted with a
20 biologically effective amount of a compound of Formula 1 or a composition comprising a compound of Formula 1 and a biologically effective amount of at least one additional compound or agent for controlling invertebrate pests.

DETAILS OF THE INVENTION

25 As used herein, the terms "comprises," "comprising," "includes," "including," "has," "having" or any other variation thereof, are intended to cover a non-exclusive inclusion. For example, a composition, process, method, article, or apparatus that comprises a list of elements is not necessarily limited to only those elements but may include other elements not expressly listed or inherent to such composition, process, method, article, or apparatus. Further, unless expressly stated to the contrary, "or" refers to an inclusive or and not to an

exclusive or. For example, a condition A or B is satisfied by any one of the following: A is true (or present) and B is false (or not present), A is false (or not present) and B is true (or present), and both A and B are true (or present).

Also, use of "a" or "an" are employed to describe elements and components of the invention. This is done merely for convenience and to give a general sense of the invention. This description should be read to include one or at least one and the singular also includes the plural unless it is obvious that it is meant otherwise.

In the above recitations, the total number of carbon atoms in a substituent group is indicated by the "C_i-C_j" prefix where i and j are numbers from 1 to 4. The term "alkyl" includes straight-chain or branched alkyl. For example, C₁-C₄ alkyl designates methyl, ethyl, *n*-propyl, *i*-propyl, or the different butyl isomers. "Alkenyl" includes straight-chain or branched alkenes such as ethenyl, 1-propenyl, 2-propenyl, and the different butenyl isomers. "Alkenyl" also includes polyenes such as 1,2-propadienyl. "Alkynyl" includes straight-chain or branched alkynes such as ethynyl, 1-propynyl, 2-propynyl and the different butynyl isomers. "Alkynyl" can also include moieties comprised of multiple triple bonds such as 1,3-butadiynyl.

One skilled in the art will appreciate that not all nitrogen-containing heterocycles can form *N*-oxides since the nitrogen requires an available lone pair for oxidation to the oxide; one skilled in the art will recognize those nitrogen-containing heterocycles which can form *N*-oxides. One skilled in the art will also recognize that tertiary amines can form *N*-oxides. Synthetic methods for the preparation of *N*-oxides of heterocycles and tertiary amines are very well known by one skilled in the art including the oxidation of heterocycles and tertiary amines with peroxy acids such as peracetic and *m*-chloroperbenzoic acid (MCPBA), hydrogen peroxide, alkyl hydroperoxides such as *t*-butyl hydroperoxide, sodium perborate, and dioxiranes such as dimethyldioxirane. These methods for the preparation of *N*-oxides have been extensively described and reviewed in the literature, see for example: T. L. Gilchrist in *Comprehensive Organic Synthesis*, vol. 7, pp 748-750, S. V. Ley, Ed., Pergamon Press; M. Tisler and B. Stanovnik in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, vol. 3, pp 18-20, A. J. Boulton and A. McKillop, Eds., Pergamon Press; M. R. Grimmett and B. R. T. Keene in *Advances in Heterocyclic Chemistry*, vol. 43, pp 149-161, A. R. Katritzky, Ed., Academic Press; M. Tisler and B. Stanovnik in *Advances in Heterocyclic Chemistry*, vol. 9, pp 285-291, A. R. Katritzky and A. J. Boulton, Eds., Academic Press; and G. W. H. Cheeseman and E. S. G. Werstiuk in *Advances in Heterocyclic Chemistry*, vol. 22, pp 390-392, A. R. Katritzky and A. J. Boulton, Eds., Academic Press.

Compounds of this invention can exist as one or more stereoisomers. The various stereoisomers include enantiomers, diastereomers, atropisomers and geometric isomers. One skilled in the art will appreciate that one stereoisomer may be more active or may exhibit beneficial effects when enriched relative to the other stereoisomer(s) or when separated from

the other stereoisomer(s). Additionally, the skilled artisan knows how to separate, enrich, and/or to selectively prepare said stereoisomers. Accordingly, the present invention comprises compounds selected from Formula 1, *N*-oxides and agriculturally suitable salts thereof. The compounds of the invention may be present as a mixture of stereoisomers, individual stereoisomers, or as an optically active form.

The salts of the compounds of the invention include acid-addition salts with inorganic or organic acids such as hydrobromic, hydrochloric, nitric, phosphoric, sulfuric, acetic, butyric, fumaric, lactic, maleic, malonic, oxalic, propionic, salicylic, tartaric, 4-toluenesulfonic or valeric acids.

Embodiments of the present invention include:

Embodiment 1. A compound of Formula 1, an *N*-oxide or a suitable salt thereof, wherein R^1 is Me, Cl or Br.

Embodiment 2. The compound of Embodiment 1 wherein R^1 is Me or Cl.

Embodiment 3. The compound of Embodiment 2 wherein R^1 is Me.

Embodiment 4. The compound of Embodiment 2 wherein R^1 is Cl.

Embodiment 5. A compound of Formula 1, an *N*-oxide or a suitable salt thereof, wherein R^2 is Cl, Br or -CN.

Embodiment 6. The compound of Embodiment 5 wherein R^2 is Cl or -CN.

Embodiment 7. The compound of Embodiment 6 wherein R^2 is Cl.

Embodiment 8. The compound of Embodiment 6 wherein R^2 is -CN.

Embodiment 9. A compound of Formula 1, an *N*-oxide or a suitable salt thereof, wherein R^3 is Cl, Br or CF_3 .

Embodiment 10. A compound of Formula 1, an *N*-oxide or a suitable salt thereof, wherein R^3 is OCH_2CF_3 or OCF_2H .

Embodiment 11. A compound of Formula 1, an *N*-oxide or a suitable salt thereof, wherein R^4 is H or C_1-C_4 alkyl optionally substituted with CN or SMe.

Embodiment 12. The compound of Embodiment 11 wherein R^4 is H.

Embodiment 13. The compound of Embodiment 11 wherein R^4 is C_1-C_4 alkyl.

Embodiment 14. The compound of Embodiment 13 wherein R^4 is Me, Et, *i*-Pr or *t*-Bu.

Embodiment 15. A compound of Formula 1, an *N*-oxide or a suitable salt thereof, wherein R^5 is 2-chlorophenyl, 2-fluorophenyl, 2-bromophenyl, 2,4-dichlorophenyl, 2-chloro-4-fluorophenyl, 2,6-dichlorophenyl, 2,6-difluorophenyl or 2,4,6-trichlorophenyl.

Combinations of Embodiments 1-15 are illustrated by:

Embodiment A. A compound of Formula 1 above, an *N*-oxide or a suitable salt thereof, wherein R^2 is Cl;

R³ is Cl, Br or CF₃;

R⁴ is Me, Et, *i*-Pr or *t*-Bu; and

R⁵ is 2-chlorophenyl, 2-fluorophenyl, 2-bromophenyl, 2,4-dichlorophenyl,
2-chloro-4-fluorophenyl, 2,6-dichlorophenyl, 2,6-difluorophenyl or
2,4,6-trichlorophenyl.

Embodiment B. A compound of Formula 1 above, an *N*-oxide or a suitable salt thereof, wherein

R² is -CN;

R³ is Cl, Br or CF₃;

R⁴ is Me, Et, *i*-Pr or *t*-Bu; and

R⁵ is 2-chlorophenyl, 2-fluorophenyl, 2-bromophenyl, 2,4-dichlorophenyl,
2-chloro-4-fluorophenyl, 2,6-dichlorophenyl, 2,6-difluorophenyl or
2,4,6-trichlorophenyl.

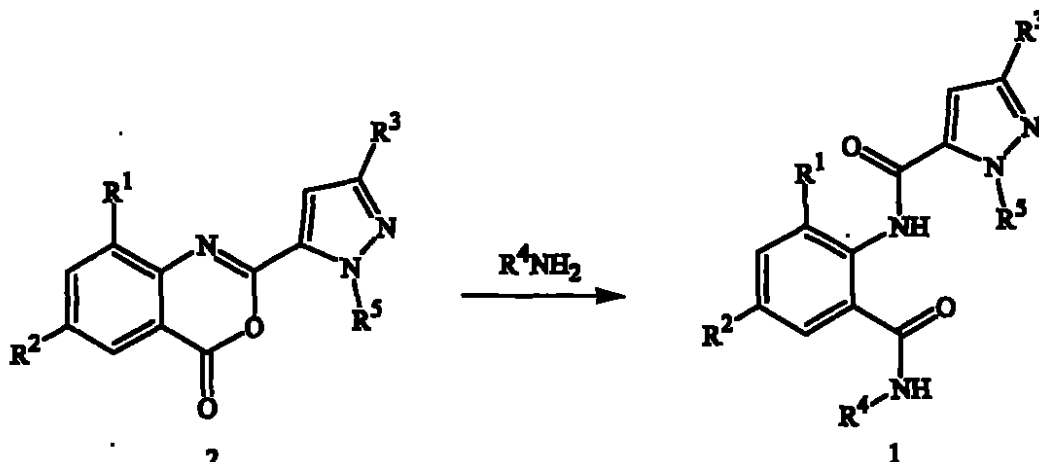
This invention also provides a composition for controlling an invertebrate pest comprising a biologically effective amount of a compound of Formula 1, an *N*-oxide thereof or an agronomic or nonagronomic suitable salt thereof and at least one additional component selected from the group consisting of a surfactant, a solid diluent and a liquid diluent, said composition optionally further comprising an effective amount of at least one additional biologically active compound or agent. Embodiments of compositions of the present invention include those which comprise the above compounds of Embodiments 1-15 and A and B.

This invention also provides a method for controlling an invertebrate pest comprising contacting the invertebrate pest or its environment with a biologically effective amount of a compound of Formula 1, an *N*-oxide thereof or an agronomic or nonagronomic suitable salt thereof or with a biologically effective amount of the present composition described herein. Embodiments of methods of use include those involving the above compounds of Embodiments 1-15 and A and B.

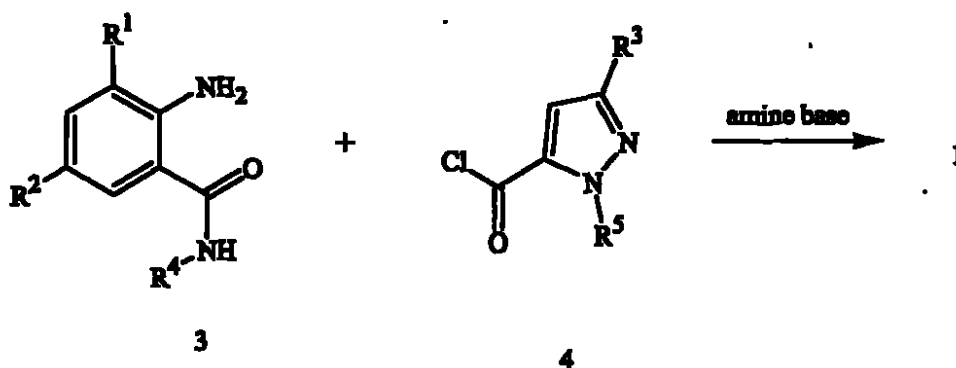
The compounds of Formula 1 can be prepared by one or more of the following methods and variations as described in Schemes 1-12. The definitions of R¹, R², R³, R⁴, and R⁵ in the compounds of Formulae 1-21 below are as defined above in the Summary of the Invention unless indicated otherwise.

Compounds of Formula 1 can be prepared by the reaction of benzoxazinones of Formula 2 with amines of formula H₂NR⁴ as outlined in Scheme 1. The reaction can be run neat or in a variety of suitable solvents including tetrahydrofuran, diethyl ether, dioxane, ethyl acetate, methylene chloride or chloroform, with optimum temperatures ranging from 0 °C to the reflux temperature of the solvent. The method of Scheme 1 is illustrated in Examples 1 and 2. The general reaction of benzoxazinones with amines to produce anthranilamides is well documented in the chemical literature. For a review of

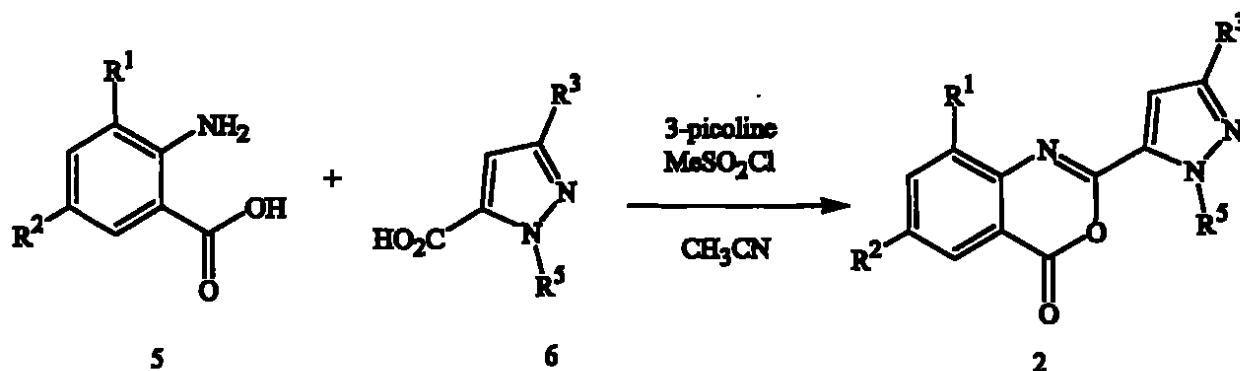
benzoxazinone chemistry see Jakobsen et al, *Biorganic and Medicinal Chemistry*, 2000, 8, 2095-2103 and references cited within. See also Coppola, *J. Heterocyclic Chemistry*, 1999, 36, 563-588.

Scheme 1

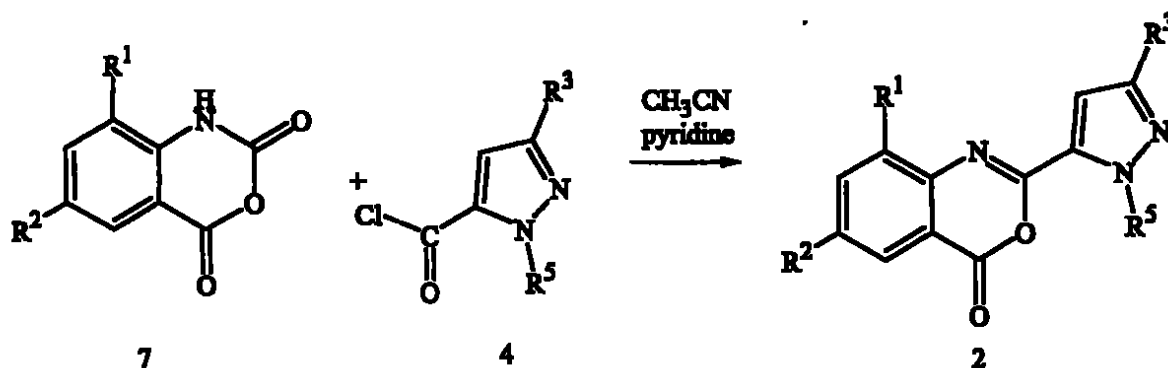
Compounds of Formula 1 can also be prepared by the reaction of amides of Formula 3 with pyrazole acid chlorides of Formula 4 as outlined in Scheme 2. The reaction can be run in a variety of suitable solvents including diethyl ether, dioxane, tetrahydrofuran, ethyl acetate, methylene chloride or chloroform, with optimum temperatures ranging from 0 °C to the reflux temperature of the solvent. An amine base such as pyridine, triethylamine or *N,N*-diisopropylethylamine is generally added to facilitate the reaction. The acid chlorides of Formula 4 are available from the corresponding acids of Formula 6 by known methods such as chlorination with thionyl chloride or oxalyl chloride.

Scheme 2

Benzoxazinones of Formula 2 can be prepared by a variety of procedures. In Scheme 3, benzoxazinones are prepared directly via coupling of an anthranilic acid of Formula 5 with a pyrazole acid of Formula 6. This method involves mixing the anthranilic and pyrazole acids in solvents such as acetonitrile, followed by sequential addition of 3-picoline and methanesulfonyl chloride. Preferred temperatures fall in the range of -10°C to room temperature. This procedure generally affords good yields of the benzoxazinone of Formula 2 and is illustrated in Example 1 (Step H).

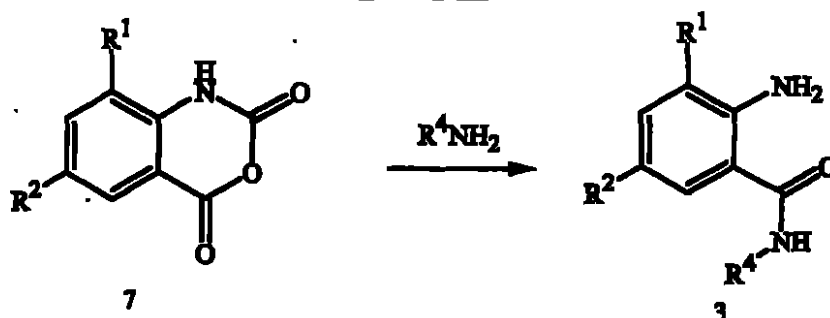
Scheme 3

As shown in Scheme 4, an alternate preparation for benzoxazinones of Formula 2 involves coupling of a pyrazole acid chloride of Formula 4 with an isatoic anhydride of Formula 7 to provide the Formula 2 benzoxazinone directly. Solvents such as pyridine or pyridine/acetonitrile are suitable for this reaction.

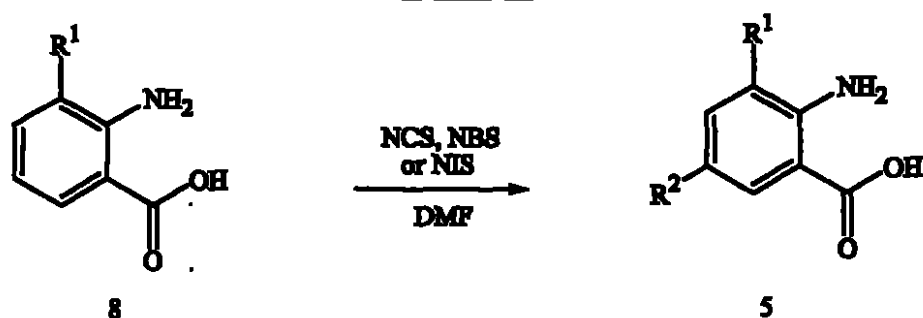
Scheme 4

Anthranilic amides of Formula 3 are available by a variety of known methods. A general procedure is shown in Scheme 5 and involves reaction of the isatoic anhydride of Formula 7 with an amine to provide the anthranilic amide of Formula 3 directly.

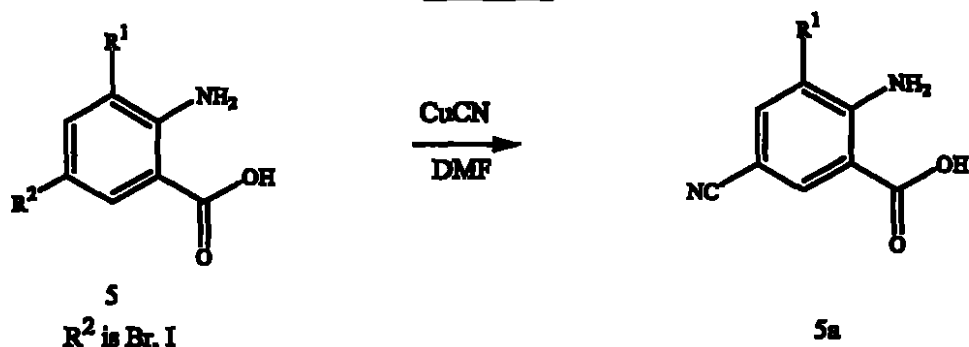
8

Scheme 5

Anthranilic acids of Formula 5 are available by a variety of known methods. Many of these compounds are known. Anthranilic acids containing an R² substituent of chloro, bromo and iodo can be prepared by direct halogenation of an unsubstituted anthranilic acid of Formula 8 with either *N*-chlorosuccinimide, *N*-bromosuccinimide or *N*-iodosuccinimide respectively to produce the corresponding substituted acid of Formula 5.

Scheme 6

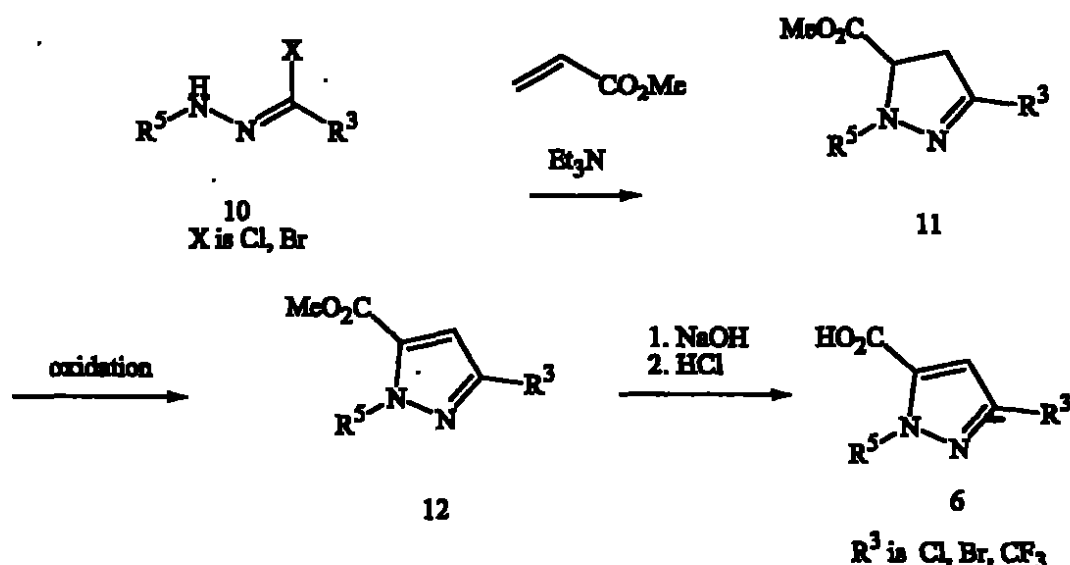
Compounds of Formula 1, where R² is cyano, is one embodiment of this invention. The required anthranilic acid intermediates of Formula 5a (Formula 5 where R² is cyano), can be prepared from the corresponding iodo or bromo derivatives of Formula 8a by displacement with cyanide. Treatment with copper cyanide in *N,N*-dimethylformamide is well documented in the literature as a useful method for this conversion. This method is shown in Scheme 7 and further illustrated in Example 1 (Step G).

Scheme 7

Pyrazole acids of Formula 6, where R³ is Cl, Br or CF₃, can be prepared by the method outlined in Scheme 8. This sequence can be accomplished in several steps from hydrazonyl halides of Formula 10. Cycloaddition of 10 with methyl acrylate affords a pyrazoline of

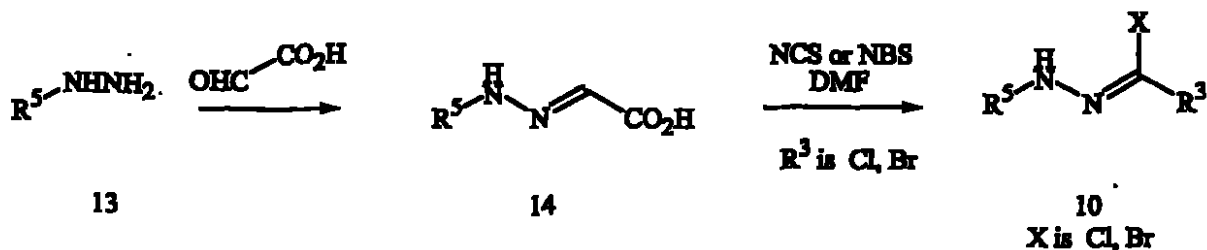
Formula 11 with good regiospecificity for the desired isomer. Oxidation of 11 can be achieved with a variety of oxidative reagents including but not limited to hydrogen peroxide, organic peroxides, potassium monopersulfate (e.g., Oxone®), potassium persulfate, sodium persulfate, ammonium persulfate, or potassium permanganate. The pyrazole ester of Formula 12 is converted to the acid of Formula 6 by conventional hydrolytic methods. This method is further illustrated in Example 1.

Scheme 8

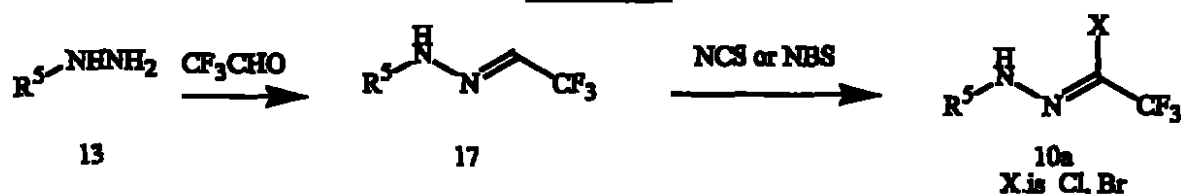


Hydrazonyl halides of Formula 10, where R^3 is Cl or Br, are known in the literature. For the preparation of compounds of this type see for example *Journal of Organic Chemistry* 1972, 37(12), 2005-9 and *Journal of Organic Chemistry* 1972, 37(3), 386-90. An alternate method is depicted in Scheme 9. Condensation of the hydrazine of Formula 13 with glycolic acid gives the acid of Formula 14. We have found halogenation of the glyoxylic acid derivative of Formula 14 with either *N*-bromosuccinimide or *N*-chlorosuccinimide affords good yields of the hydrazonyl halides of Formula 10 directly. This method is further illustrated in Example 1 (Steps A and B).

10

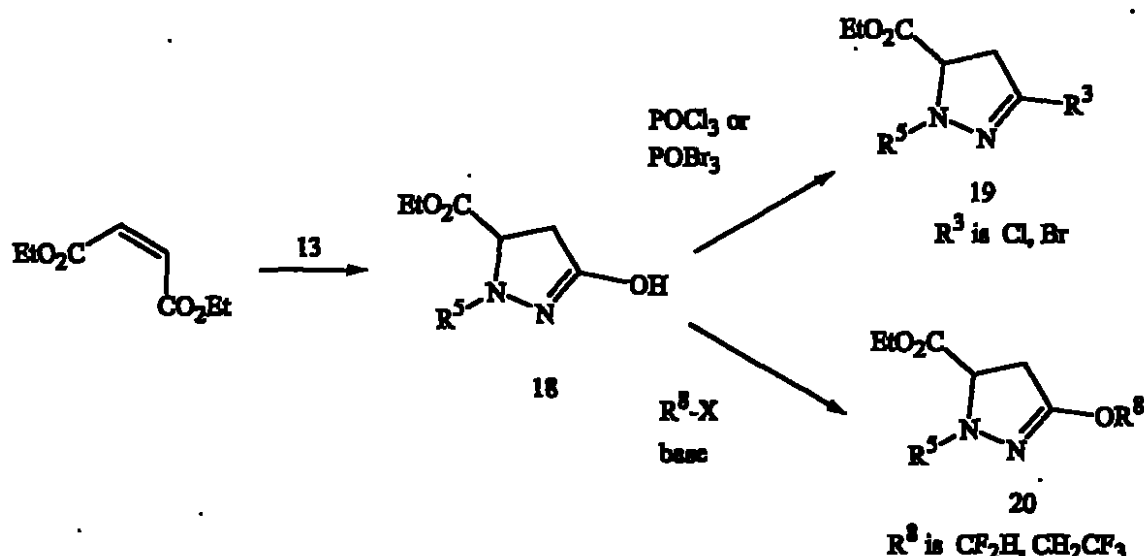
Scheme 9

Hydrazonyl halides of Formula 10a (Formula 10 where R^3 is CF_3) are also known. Methods for their preparation are shown in Scheme 10. Condensation of the phenylhydrazine of Formula 13 with trifluoroacetaldehyde followed by reaction with either *N*-bromosuccinimide or *N*-chlorosuccinimide affords good yields of the hydrazonyl halide of Formula 10a.

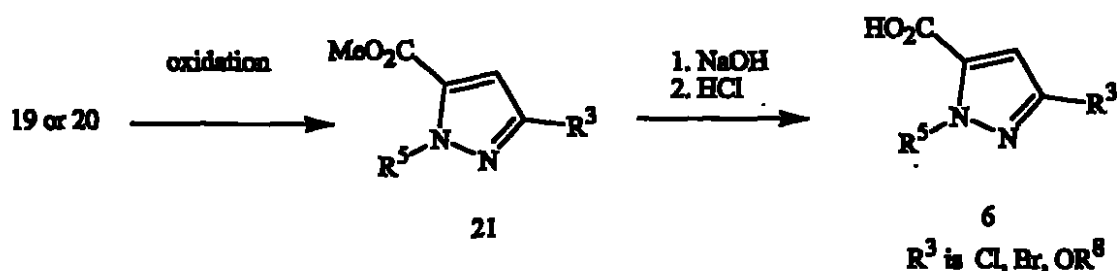
Scheme 10

Pyrazole acids of Formula 6, where R^3 is OCF_2H and OCH_2CF_3 as well as Cl and Br, can be prepared by the methods outlined in Schemes 11 and 12. Pyrazolones of Formula 18 are prepared in good yield by reaction of a phenylhydrazine of Formula 13 with diethyl maleate. Compounds of Formula 19 where R^3 is chloro or bromo can be prepared by reaction of 18 with phosphoryl chloride or phosphoryl bromide, respectively. Compounds of Formula 20 where R^3 is OCF_2H or OCH_2CF_3 can be prepared by reaction of pyrazolones of Formula 18 with the appropriate fluoroalkyl halide (R^8X).

11

~~244015~~ 10
Scheme 11

As shown in Scheme 12, oxidation of 19 or 20 followed by hydrolysis of the ester is accomplished as previously described in Scheme 8. The synthetic methods of Schemes 11 and 12 are described in World Patent Application Publication 2003/016283.

Scheme 12

It is recognized that some reagents and reaction conditions described above for preparing compounds of Formula 1 may not be compatible with certain functionalities present in the intermediates. In these instances, the incorporation of protection/deprotection sequences or functional group interconversions into the synthesis will aid in obtaining the desired products. The use and choice of the protecting groups will be apparent to one skilled in chemical synthesis (see, for example, Greene, T. W.; Wuts, P. G. M. *Protective Groups in Organic Synthesis*, 2nd ed.; Wiley: New York, 1991). One skilled in the art will recognize that, in some cases, after the introduction of a given reagent as it is depicted in any individual scheme, it may be necessary to perform additional routine synthetic steps not described in detail to complete the synthesis of compounds of Formula 1. One skilled in the art will also recognize that it may be necessary to perform a combination of the steps illustrated in the above schemes in an order other than that implied by the particular sequence presented to prepare the compounds of Formula 1.

It is believed that one skilled in the art using the preceding description can utilize the present invention to its fullest extent. The following Examples are, therefore, to be construed as merely illustrative, and not limiting of the disclosure in any way whatsoever. ¹H NMR spectra are reported in ppm downfield from tetramethylsilane; s is singlet, d is doublet, t is triplet, q is quartet, m is multiplet, dd is doublet of doublets, br s is broad singlet.

EXAMPLE 1

Preparation of 3-bromo-1-(2-chlorophenyl)-N-[4-cyano-2-methyl-6-(((1-methylethyl)amino)-carbonyl[phenyl])-1H-pyrazol-5-carboxamide

10 Step A: Preparation of (2E)-[(2-chlorophenyl)hydrazono]acetic acid

To a solution of 2-chlorophenyl hydrazine hydrochloride (18.8 g, 0.105 mol) in water (300 mL) at room temperature was added concentrated hydrochloric acid (13.2 g, 0.136 mol), followed by dropwise addition over 20 minutes of 50% glyoxylic acid (17.1 g, 0.115 mol) to form a thick precipitate. The reaction mixture was then stirred for 30 minutes. The product was isolated by filtration, washed with water, and then dissolved in ethyl acetate (400 mL). The resulting solution was dried (MgSO₄) and concentrated under reduced pressure to afford the title product as a tan solid (20.5 g).

¹H NMR (Me₂SO-*d*₆) δ 12.45 (s, 1H), 10.7 (s, 1H), 7.59 (d, 1H), 7.54 (s, 1H), 7.40 (d, 1H), 7.23 (t, 1H), 6.98 (t, 1H).

20 Step B: Preparation of (2-chlorophenyl)carbonohydrazonic dibromide

To a solution of the product from Step A (20.5 g, 0.103 mol) in *N,N*-dimethylformamide (188 mL) at 0 °C was added *N*-bromosuccinimide (35.7 g, 0.206 mol) portionwise over 30 min. The resulting mixture was stirred overnight at ambient temperature. The reaction mixture was diluted with water (150 mL) and extracted with diethyl ether (3 x 200 mL). The combined organic extracts were dried (MgSO₄), absorbed onto silica gel and purified by chromatography to afford the title compound as a red oil (12.0 g).

¹H NMR (CDCl₃) δ 8.15 (br d, 1H), 7.41 (d, 1H), 7.31 (d, 1H), 7.21 (d, 1H), 6.90 (d, 1H).

30 Step C: Preparation of methyl 3-bromo-1-(2-chlorophenyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazole-5-carboxylate

In a solution of the product from Step B (12.0 g, 38.5 mmol) in *N,N*-dimethylformamide (110 mL) was added methyl acrylate (13.85 mL, 153.8 mmol) in one portion, followed by dropwise addition of *N,N*-diisopropylethylamine (7.38 mL, 42.3 mmol) over 15 minutes. The reaction mixture was then stirred at ambient temperature for 1 h. The reaction mixture was diluted with water (200 mL) and extracted with diethyl ether (2 x 200 mL). The combined extracts were washed with water and brine. The ether extracts

were dried (MgSO_4) and concentrated under reduced pressure to afford the title compound (12.2 g).

^1H NMR (CDCl_3) δ 7.4 (t, 1H), 7.34 (d, 1H), 7.21 (d, 1H), 7.1 (t, 1H), 5.2 (m, 1H), 3.55 (s, 3H), 3.4 (m, 1H).

Step D: Preparation of methyl 3-bromo-1-(2-chlorophenyl)-1H-pyrazole-5-carboxylate

Into a 1000-mL flask charged with the product from Step C (12.2 g, 38.4 mmol) and acetone (400 mL) was added potassium permanganate (24.2 g, 153.6 mmol) in approximately 1-gram portions every 10 minutes while maintaining the reaction temperature below 40 °C. The reaction mixture was then stirred at ambient temperature overnight. The reaction mixture was filtered through Celite® diatomaceous filter aid to remove solids, and then washed with diethyl ether (4 x 100 mL). After removal of the solvent, the crude product was purified by chromatography on silica gel to afford the title compound as an oil (5.8 g), which solidified on standing.

^1H NMR (CDCl_3) δ 7.5 (d, 1H), 7.4-7.5 (m, 3H), 7.01 (s, 1H), 3.784 (s, 1H).

Step E: Preparation of 3-bromo-1-(2-chlorophenyl)-1H-pyrazole-5-carboxylic acid

Into a 100 mL flask containing the ester from Step D (5.8 g, 18.4 mmol) in methanol (40 mL) was added 12% aqueous sodium hydroxide (8.8 g, 30.5 mmol). The reaction mixture was stirred at ambient temperature for 2 h. The reaction mixture was then diluted with water (100 mL) and washed with diethyl ether (2 x 75 mL). The aqueous solution was acidified with concentrated hydrochloric acid to pH 2 and then extracted with ethyl acetate (3 x 150 mL). The combined ethyl acetate extracts were dried (MgSO_4) and concentrated under reduced pressure to afford the title compound (5.8 g).

^1H NMR (CDCl_3) δ 7.4-7.55 (m, 4H), 7.1 (s, 1H).

Step F: Preparation of 2-amino-3-methyl-5-iodobenzoic acid

To a solution of 2-amino-3-methylbenzoic acid (5 g, 33 mmol) in *N,N*-dimethylformamide (30 mL) was added *N*-iodosuccinimide (7.8 g, 34.7 mmol), and the reaction mixture was heated at 75 °C (oil bath temperature) overnight. After removal of the oil bath, the reaction mixture was then slowly poured into ice-water (100 mL) to precipitate a light grey solid. The solid was filtered and washed with water (4x) and then dried in a vacuum oven at 70 °C. The desired intermediate was isolated as a light grey solid (8.8 g).

^1H NMR ($\text{Me}_2\text{SO}-d_6$) δ 7.86 (d, 1H), 7.44 (d, 1H), 2.08 (s, 3H).

Step G: Preparation of 2-amino-3-methyl-5-cyanobenzoic acid

A mixture of 2-amino-3-methyl-5-iodobenzoic acid (17.0 g, 61.3 mmol) and copper cyanide (7.2 g, 78.7 mmol) was heated in *N,N*-dimethylformamide (200 mL) to 140–145 °C

for 20 hours. The reaction mixture was then cooled, and most of the dimethylformamide was removed by concentration on a rotary evaporator at reduced pressure. Water (200 mL) was added to the oily solid followed by ethylenediamine (20 mL), and the mixture was stirred vigorously to dissolve most of the solids. Residual solids were removed by filtration, and concentrated hydrochloric acid was added to the filtrate to adjust the pH to 5. As the pH decreased, some solids precipitated. The resulting mixture was partitioned between ethyl acetate and water. The separated organic solution was dried (MgSO₄), filtered and concentrated under reduced pressure. The residual solids were triturated with a mixture of ether, hexane and ethyl acetate to afford the title compound as a tan solid (7.61 g).

¹H NMR (Me₂SO-*d*₆) δ 7.97 (s, 1H), 7.50 (s, 1H), 7.3-7.5 (br s, 1H), 2.12 (s, 3H).

Step H: Preparation of 2-[3-bromo-1-(2-chlorophenyl)-1H-pyrazol-5-yl]-8-methyl-4-oxo-4H-3,1-benzoxazine-6-carbonitrile

To a solution of 3-bromo-1-(2-chlorophenyl)-1H-pyrazole-5-carboxylic acid (i.e. the carboxylic acid product of Step E) (2.0 g, 6.29 mmol) and 2-amino-3-methyl-5-cyanobenzoic acid (i.e. the product of Step G) (1.1 g, 6.29 mmol) in acetonitrile (60 mL) at room temperature was added 3-picoline (3.2 mL, 32.7 mmol). The reaction mixture was stirred for 5 minutes and then cooled to -10 °C. Methanesulfonyl chloride (1.3 mL, 16.4 mmol) was then added dropwise, and after completion of the addition the reaction mixture was warmed to room temperature. On stirring overnight at room temperature, the reaction mixture formed a solid precipitate. The solid was isolated by filtration, washed with water, dissolved in excess methylene chloride and dried (MgSO₄). After removal of solvent, the residue was purified by chromatography on silica gel to afford the title compound (1.9 g).

¹H NMR (CDCl₃) δ 8.31 (s, 1H), 7.73 (s, 1H), 7.45-7.6 (m, 4H), 7.31 (s, 1H), 1.84 (s, 1H).

Step I: Preparation of 3-bromo-1-(2-chlorophenyl)-N-[4-cyano-2-methyl-6-(((1-methyl(ethyl)amino)carbonyl)phenyl)-1H-pyrazol-5-carboxamide

To a solution of 2-[3-bromo-1-(2-chlorophenyl)-1H-pyrazol-5-yl]-8-methyl-4-oxo-4H-3,1-benzoxazine-6-carbonitrile (i.e. the product of Step H) (2.7 g, 5.7 mmol) in acetonitrile (150 mL) was added dropwise isopropylamine (1.95 mL, 22.9 mmol) and then the reaction was warmed to about 50 °C using a water bath until all solids dissolved. The reaction mixture was stirred at ambient temperature for 2 hours. As the reaction progressed, a thick white solid formed. The solids were isolated by filtration and washed with diethyl ether and hexane to afford the title compound, a compound of the present invention, as a white solid (2.34 g) that melted at 145-149 °C.

¹H NMR (CDCl₃) δ 10.5 (br s, 1H), 7.59 (d, 1H), 7.56 (m, 2H), 7.4 (m, 3H), 7.02 (s, 1H), 5.98 (br d, 1H), 4.2 (m, 1H), 2.25 (s, 3H), 1.27 (d, 6H)

EXAMPLE 2**Preparation of 3-bromo-1-(2-chlorophenyl)-N-[4-cyano-2-methyl-6-[(methylamino)carbonyl]phenyl]-1H-pyrazol-5-carboxamide**

To a solution of 2-[3-bromo-1-(2-chlorophenyl)-1H-pyrazol-5-yl]-8-methyl-4-oxo-4H-3,1-benzoxazine-6-carbonitrile (i.e. the product of Example 1, Step H) (2.7 g, 5.7 mmol) in acetonitrile (150 mL) was added dropwise methylamine (2.0 M solution in THF, 18.0 mL, 36.0 mmol), and the mixture was then stirred at room temperature for 30 minutes. As the reaction progressed, a thick white solid formed. The reaction mixture was cooled to 0 °C, and the solids were isolated by filtration and purified by silica gel chromatography to afford the title compound, a compound of the present invention, as a white solid (2.1 g) that melted at 242-243 °C.

¹H NMR (CDCl₃) δ 10.45 (br s, 1H), 7.5-7.6 (m, 3H), 7.4 (m, 3H), 7.03 (s, 1H), 6.3 (br d, 1H), 2.98 (d, 3H), 2.25 (s, 3H).

EXAMPLE 3**Preparation of 3-bromo-1-(2-chlorophenyl)-N-[2,4-dichloro-6-[(methylamino)carbonyl]phenyl]-1H-pyrazol-5-carboxamide****Step A: Preparation of 2-[3-bromo-1-(2-chlorophenyl)-1H-pyrazol-5-yl]-6,8-dichloro-4H-3,1-benzoxazin-4-one**

To a mixture of 3-bromo-1-(2-chlorophenyl)-1H-pyrazole-5-carboxylic acid (i.e. the carboxylic acid product of Example 1, Step E) (3.0 g, 9.44 mmol) and 3,5-dichloroanthranilic acid (1.94 g, 9.44 mmol) in acetonitrile (60 mL) was added 3-picoline (4.81 mL, 49.1 mmol) at room temperature, and the reaction mixture was stirred for 5 minutes. The reaction mixture was cooled to -10 °C and methanesulfonyl chloride (1.91 mL, 24.56 mmol) in acetonitrile (5 mL) was added dropwise. The reaction mixture was warmed to room temperature and stirred overnight. The resulting solids were isolated by filtration, washed with water, then dissolved in excess methylene chloride and dried (MgSO₄). The solvent was evaporated under reduced pressure, and the residual solid was purified by chromatography on silica gel to afford the title compound (2.0 g).

Step B: Preparation of 3-bromo-1-(2-chlorophenyl)-N-[2,4-dichloro-6-[(methylamino)carbonyl]phenyl]-1H-pyrazol-5-carboxamide

To a solution of 2-[3-bromo-1-(2-chlorophenyl)-1H-pyrazol-5-yl]-6,8-dichloro-4H-3,1-benzoxazin-4-one (i.e. the product of Step A) (2.4 g, 8.8 mmol) in acetonitrile (150 mL) cooled to 0 °C was added dropwise methylamine (2.0 M solution in THF, 17.7 mL, 35.4 mmol), and the reaction mixture was stirred for 15 min. As the reaction progressed, a thick white solid formed. The solids were isolated by filtration and purified by silica gel

chromatography to afford the title compound, a compound of the present invention, as a white solid (2.08 g), melting at 209-210 °C.

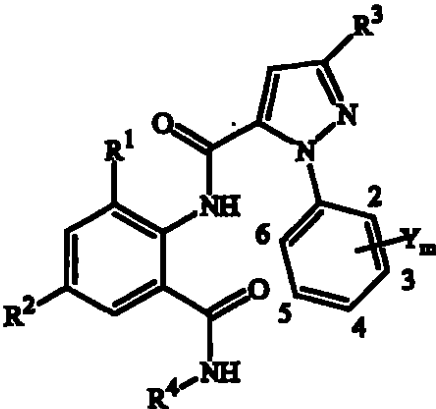
¹H NMR (CDCl₃) δ 9.3 (br s, 1H), 7.5 (m, 1H), 7.45 (m, 2H), 3.39 (m, 2H), 7.31 (d, 1H), 7.08 (s, 1H), 6.18 (br d, 1H), 2.91 (d, 1H)

5

By the procedures described herein together with methods known in the art, the following compounds of Tables 1 to 3 can be prepared. The following abbreviations are used in the Tables which follow: *t* means tertiary, *i* means iso, *c* means cyclo, Me means methyl, Et means ethyl, *i*-Pr means isopropyl, Bu means butyl, SMe means methylthio, CN means cyano, 2,6-di-Cl means 2,6-dichloro, 2,6-di-F means 2,6-difluoro, 2,4,6-tri-Cl means 2,4,6-trichloro, Y_m refers to 1 to 3 substituents on the phenyl ring of R⁵ in Formula 1.

10

Table 1



15

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y _m	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y _m
Me	Cl	Cl	Me	2-Cl	Cl	Cl	Cl	Me	2-Cl
Me	Cl	Cl	Et	2-Cl	Cl	Cl	Cl	Et	2-Cl
Me	Cl	Cl	<i>i</i> -Pr	2-Cl	Cl	Cl	Cl	<i>i</i> -Pr	2-Cl
Me	Cl	Cl	<i>t</i> -Bu	2-Cl	Cl	Cl	Cl	<i>t</i> -Bu	2-Cl
Me	Cl	Cl	Me	2-Br	Cl	Cl	Cl	Me	2-Br
Me	Cl	Cl	Et	2-Br	Cl	Cl	Cl	Et	2-Br
Me	Cl	Cl	<i>i</i> -Pr	2-Br	Cl	Cl	Cl	<i>i</i> -Pr	2-Br
Me	Cl	Cl	<i>t</i> -Bu	2-Br	Cl	Cl	Cl	<i>t</i> -Bu	2-Br
Me	Cl	Cl	Me	2,6-di-Cl	Cl	Cl	Cl	Me	2,6-di-Cl
Me	Cl	Cl	Et	2,6-di-Cl	Cl	Cl	Cl	Et	2,6-di-Cl
Me	Cl	Cl	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Cl	Cl	Cl	Cl	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Cl
Me	Cl	Cl	<i>t</i> -Bu	2,6-di-Cl	Cl	Cl	Cl	<i>t</i> -Bu	2,6-di-Cl
Me	Cl	Cl	Me	2,6-di-F	Cl	Cl	Cl	Me	2,6-di-F
Me	Cl	Cl	Et	2,6-di-F	Cl	Cl	Cl	Et	2,6-di-F

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y _m	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y _m
Me	Cl	Cl	<i>i</i> -Pr	2,6-di-F	Cl	Cl	Cl	<i>i</i> -Pr	2,6-di-F
Me	Cl	Cl	<i>i</i> -Bu	2,6-di-F	Cl	Cl	Cl	<i>i</i> -Bu	2,6-di-F
Me	Cl	Cl	Me	2,4,6-tri-Cl	Cl	Cl	Cl	Me	2,4,6-tri-Cl
Me	Cl	Cl	Et	2,4,6-tri-Cl	Cl	Cl	Cl	Et	2,4,6-tri-Cl
Me	Cl	Cl	<i>i</i> -Pr	2,4,6-tri-Cl	Cl	Cl	Cl	<i>i</i> -Pr	2,4,6-tri-Cl
Me	Cl	Cl	<i>i</i> -Bu	2,4,6-tri-Cl	Cl	Cl	Cl	<i>i</i> -Bu	2,4,6-tri-Cl
Me	Cl	Br	Me	2-Cl	Cl	Cl	Br	Me	2-Cl
Me	Cl	Br	Et	2-Cl	Cl	Cl	Br	Et	2-Cl
Me	Cl	Br	<i>i</i> -Pr	2-Cl	Cl	Cl	Br	<i>i</i> -Pr	2-Cl
Me	Cl	Br	<i>i</i> -Bu	2-Cl	Cl	Cl	Br	<i>i</i> -Bu	2-Cl
Me	Cl	Br	Me	2-Br	Cl	Cl	Br	Me	2-Br
Me	Cl	Br	Et	2-Br	Cl	Cl	Br	Et	2-Br
Me	Cl	Br	<i>i</i> -Pr	2-Br	Cl	Cl	Br	<i>i</i> -Pr	2-Br
Me	Cl	Br	<i>i</i> -Bu	2-Br	Cl	Cl	Br	<i>i</i> -Bu	2-Br
Me	Cl	Br	Me	2,6-di-Cl	Cl	Cl	Br	Me	2,6-di-Cl
Me	Cl	Br	Et	2,6-di-Cl	Cl	Cl	Br	Et	2,6-di-Cl
Me	Cl	Br	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Cl	Cl	Cl	Br	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Cl
Me	Cl	Br	<i>i</i> -Bu	2,6-di-Cl	Cl	Cl	Br	<i>i</i> -Bu	2,6-di-Cl
Me	Cl	Br	Me	2,6-di-F	Cl	Cl	Br	Me	2,6-di-F
Me	Cl	Br	Et	2,6-di-F	Cl	Cl	Br	Et	2,6-di-F
Me	Cl	Br	<i>i</i> -Pr	2,6-di-F	Cl	Cl	Br	<i>i</i> -Pr	2,6-di-F
Me	Cl	Br	<i>i</i> -Bu	2,6-di-F	Cl	Cl	Br	<i>i</i> -Bu	2,6-di-F
Me	Cl	Br	Me	2,4,6-tri-Cl	Cl	Cl	Br	Me	2,4,6-tri-Cl
Me	Cl	Br	Et	2,4,6-tri-Cl	Cl	Cl	Br	Et	2,4,6-tri-Cl
Me	Cl	Br	<i>i</i> -Pr	2,4,6-tri-Cl	Cl	Cl	Br	<i>i</i> -Pr	2,4,6-tri-Cl
Me	Cl	Br	<i>i</i> -Bu	2,4,6-tri-Cl	Cl	Cl	Br	<i>i</i> -Bu	2,4,6-tri-Cl
Me	Cl	CF ₃	Me	2-Cl	Cl	Cl	CF ₃	Me	2-Cl
Me	Cl	CF ₃	Et	2-Cl	Cl	Cl	CF ₃	Et	2-Cl
Me	Cl	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2-Cl	Cl	Cl	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2-Cl
Me	Cl	CF ₃	<i>i</i> -Bu	2-Cl	Cl	Cl	CF ₃	<i>i</i> -Bu	2-Cl
Me	Cl	CF ₃	Me	2-Br	Cl	Cl	CF ₃	Me	2-Br
Me	Cl	CF ₃	Et	2-Br	Cl	Cl	CF ₃	Et	2-Br
Me	Cl	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2-Br	Cl	Cl	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2-Br
Me	Cl	CF ₃	<i>i</i> -Bu	2-Br	Cl	Cl	CF ₃	<i>i</i> -Bu	2-Br
Me	Cl	CF ₃	Me	2,6-di-Cl	Cl	Cl	CF ₃	Me	2,6-di-Cl
Me	Cl	CF ₃	Et	2,6-di-Cl	Cl	Cl	CF ₃	Et	2,6-di-Cl
Me	Cl	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Cl	Cl	Cl	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Cl

<u>R¹</u>	<u>R²</u>	<u>R³</u>	<u>R⁴</u>	<u>Y_m</u>	<u>R¹</u>	<u>R²</u>	<u>R³</u>	<u>R⁴</u>	<u>Y_m</u>
Me	Cl	CF ₃	<i>t</i> -Bu	2,6-di-Cl	Cl	Cl	CF ₃	<i>t</i> -Bu	2,6-di-Cl
Me	Cl	CF ₃	Me	2,6-di-F	Cl	Cl	CF ₃	Me	2,6-di-F
Me	Cl	CF ₃	Et	2,6-di-F	Cl	Cl	CF ₃	Et	2,6-di-F
Me	Cl	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2,6-di-F	Cl	Cl	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2,6-di-F
Me	Cl	CF ₃	<i>t</i> -Bu	2,6-di-F	Cl	Cl	CF ₃	<i>t</i> -Bu	2,6-di-F
Me	Cl	CF ₃	Me	2,4,6-tri-Cl	Cl	Cl	CF ₃	Me	2,4,6-tri-Cl
Me	Cl	CF ₃	Et	2,4,6-tri-Cl	Cl	Cl	CF ₃	Et	2,4,6-tri-Cl
Me	Cl	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2,4,6-tri-Cl	Cl	Cl	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2,4,6-tri-Cl
Me	Cl	CF ₃	<i>t</i> -Bu	2,4,6-tri-Cl	Cl	Cl	CF ₃	<i>t</i> -Bu	2,4,6-tri-Cl
Me	Br	Cl	Me	2-Cl	Cl	Br	Cl	Me	2-Cl
Me	Br	Cl	Et	2-Cl	Cl	Br	Cl	Et	2-Cl
Me	Br	Cl	<i>i</i> -Pr	2-Cl	Cl	Br	Cl	<i>i</i> -Pr	2-Cl
Me	Br	Cl	<i>t</i> -Bu	2-Cl	Cl	Br	Cl	<i>t</i> -Bu	2-Cl
Me	Br	Cl	Me	2-Br	Cl	Br	Cl	Me	2-Br
Me	Br	Cl	Et	2-Br	Cl	Br	Cl	Et	2-Br
Me	Br	Cl	<i>i</i> -Pr	2-Br	Cl	Br	Cl	<i>i</i> -Pr	2-Br
Me	Br	Cl	<i>t</i> -Bu	2-Br	Cl	Br	Cl	<i>t</i> -Bu	2-Br
Me	Br	Cl	Me	2,6-di-Cl	Cl	Br	Cl	Me	2,6-di-Cl
Me	Br	Cl	Et	2,6-di-Cl	Cl	Br	Cl	Et	2,6-di-Cl
Me	Br	Cl	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Cl	Cl	Br	Cl	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Cl
Me	Br	Cl	<i>t</i> -Bu	2,6-di-Cl	Cl	Br	Cl	<i>t</i> -Bu	2,6-di-Cl
Me	Br	Cl	Me	2,6-di-F	Cl	Br	Cl	Me	2,6-di-F
Me	Br	Cl	Et	2,6-di-F	Cl	Br	Cl	Et	2,6-di-F
Me	Br	Cl	<i>i</i> -Pr	2,6-di-F	Cl	Br	Cl	<i>i</i> -Pr	2,6-di-F
Me	Br	Cl	<i>t</i> -Bu	2,6-di-F	Cl	Br	Cl	<i>t</i> -Bu	2,6-di-F
Me	Br	Cl	Me	2,4,6-tri-Cl	Cl	Br	Cl	Me	2,4,6-tri-Cl
Me	Br	Cl	Et	2,4,6-tri-Cl	Cl	Br	Cl	Et	2,4,6-tri-Cl
Me	Br	Cl	<i>i</i> -Pr	2,4,6-tri-Cl	Cl	Br	Cl	<i>i</i> -Pr	2,4,6-tri-Cl
Me	Br	Cl	<i>t</i> -Bu	2,4,6-tri-Cl	Cl	Br	Cl	<i>t</i> -Bu	2,4,6-tri-Cl
Me	Br	Br	Me	2-Cl	Cl	Br	Br	Me	2-Cl
Me	Br	Br	Et	2-Cl	Cl	Br	Br	Et	2-Cl
Me	Br	Br	<i>i</i> -Pr	2-Cl	Cl	Br	Br	<i>i</i> -Pr	2-Cl
Me	Br	Br	<i>t</i> -Bu	2-Cl	Cl	Br	Br	<i>t</i> -Bu	2-Cl
Me	Br	Br	Me	2-Br	Cl	Br	Br	Me	2-Br
Me	Br	Br	Et	2-Br	Cl	Br	Br	Et	2-Br
Me	Br	Br	<i>i</i> -Pr	2-Br	Cl	Br	Br	<i>i</i> -Pr	2-Br
Me	Br	Br	<i>t</i> -Bu	2-Br	Cl	Br	Br	<i>t</i> -Bu	2-Br

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y _m	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y _m
Me	Br	Br	Me	2,6-di-Cl	Cl	Br	Br	Me	2,6-di-Cl
Me	Br	Br	Et	2,6-di-Cl	Cl	Br	Br	Et	2,6-di-Cl
Me	Br	Br	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Cl	Cl	Br	Br	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Cl
Me	Br	Br	<i>t</i> -Bu	2,6-di-Cl	Cl	Br	Br	<i>t</i> -Bu	2,6-di-Cl
Me	Br	Br	Me	2,6-di-F	Cl	Br	Br	Me	2,6-di-F
Me	Br	Br	Et	2,6-di-F	Cl	Br	Br	Et	2,6-di-F
Me	Br	Br	<i>i</i> -Pr	2,6-di-F	Cl	Br	Br	<i>i</i> -Pr	2,6-di-F
Me	Br	Br	<i>t</i> -Bu	2,6-di-F	Cl	Br	Br	<i>t</i> -Bu	2,6-di-F
Me	Br	Br	Me	2,4,6-tri-Cl	Cl	Br	Br	Me	2,4,6-tri-Cl
Me	Br	Br	Et	2,4,6-tri-Cl	Cl	Br	Br	Et	2,4,6-tri-Cl
Me	Br	Br	<i>i</i> -Pr	2,4,6-tri-Cl	Cl	Br	Br	<i>i</i> -Pr	2,4,6-tri-Cl
Me	Br	Br	<i>t</i> -Bu	2,4,6-tri-Cl	Cl	Br	Br	<i>t</i> -Bu	2,4,6-tri-Cl
Me	Br	CF ₃	Me	2-Cl	Cl	Br	CF ₃	Me	2-Cl
Me	Br	CF ₃	Et	2-Cl	Cl	Br	CF ₃	Et	2-Cl
Me	Br	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2-Cl	Cl	Br	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2-Cl
Me	Br	CF ₃	<i>t</i> -Bu	2-Cl	Cl	Br	CF ₃	<i>t</i> -Bu	2-Cl
Me	Br	CF ₃	Me	2-Br	Cl	Br	CF ₃	Me	2-Br
Me	Br	CF ₃	Et	2-Br	Cl	Br	CF ₃	Et	2-Br
Me	Br	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2-Br	Cl	Br	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2-Br
Me	Br	CF ₃	<i>t</i> -Bu	2-Br	Cl	Br	CF ₃	<i>t</i> -Bu	2-Br
Me	Br	CF ₃	Me	2,6-di-Cl	Cl	Br	CF ₃	Me	2,6-di-Cl
Me	Br	CF ₃	Et	2,6-di-Cl	Cl	Br	CF ₃	Et	2,6-di-Cl
Me	Br	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Cl	Cl	Br	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Cl
Me	Br	CF ₃	<i>t</i> -Bu	2,6-di-Cl	Cl	Br	CF ₃	<i>t</i> -Bu	2,6-di-Cl
Me	Br	CF ₃	Me	2,6-di-F	Cl	Br	CF ₃	Me	2,6-di-F
Me	Br	CF ₃	Et	2,6-di-F	Cl	Br	CF ₃	Et	2,6-di-F
Me	Br	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2,6-di-F	Cl	Br	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2,6-di-F
Me	Br	CF ₃	<i>t</i> -Bu	2,6-di-F	Cl	Br	CF ₃	<i>t</i> -Bu	2,6-di-F
Me	Br	CF ₃	Me	2,4,6-tri-Cl	Cl	Br	CF ₃	Me	2,4,6-tri-Cl
Me	Br	CF ₃	Et	2,4,6-tri-Cl	Cl	Br	CF ₃	Et	2,4,6-tri-Cl
Me	Br	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2,4,6-tri-Cl	Cl	Br	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2,4,6-tri-Cl
Me	Br	CF ₃	<i>t</i> -Bu	2,4,6-tri-Cl	Cl	Br	CF ₃	<i>t</i> -Bu	2,4,6-tri-Cl
Me	CN	Cl	Me	2-Cl	Cl	CN	Cl	Me	2-Cl
Me	CN	Cl	Et	2-Cl	Cl	CN	Cl	Et	2-Cl
Me	CN	Cl	<i>i</i> -Pr	2-Cl	Cl	CN	Cl	<i>i</i> -Pr	2-Cl
Me	CN	Cl	<i>t</i> -Bu	2-Cl	Cl	CN	Cl	<i>t</i> -Bu	2-Cl
Me	CN	Cl	Me	2-Br	Cl	CN	Cl	Me	2-Br

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y _m	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y _m
Me	CN	Cl	Et	2-Br	Cl	CN	Cl	Et	2-Br
Me	CN	Cl	<i>i</i> -Pr	2-Br	Cl	CN	Cl	<i>i</i> -Pr	2-Br
Me	CN	Cl	<i>t</i> -Bu	2-Br	Cl	CN	Cl	<i>t</i> -Bu	2-Br
Me	CN	Cl	Me	2,6-di-Cl	Cl	CN	Cl	Me	2,6-di-Cl
Me	CN	Cl	Et	2,6-di-Cl	Cl	CN	Cl	Et	2,6-di-Cl
Me	CN	Cl	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Cl	Cl	CN	Cl	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Cl
Me	CN	Cl	<i>t</i> -Bu	2,6-di-Cl	Cl	CN	Cl	<i>t</i> -Bu	2,6-di-Cl
Me	CN	Cl	Me	2,6-di-F	Cl	CN	Cl	Me	2,6-di-F
Me	CN	Cl	Et	2,6-di-F	Cl	CN	Cl	Et	2,6-di-F
Me	CN	Cl	<i>i</i> -Pr	2,6-di-F	Cl	CN	Cl	<i>i</i> -Pr	2,6-di-F
Me	CN	Cl	<i>t</i> -Bu	2,6-di-F	Cl	CN	Cl	<i>t</i> -Bu	2,6-di-F
Me	CN	Cl	Me	2,4,6-tri-Cl	Cl	CN	Cl	Me	2,4,6-tri-Cl
Me	CN	Cl	Et	2,4,6-tri-Cl	Cl	CN	Cl	Et	2,4,6-tri-Cl
Me	CN	Cl	<i>i</i> -Pr	2,4,6-tri-Cl	Cl	CN	Cl	<i>i</i> -Pr	2,4,6-tri-Cl
Me	CN	Cl	<i>t</i> -Bu	2,4,6-tri-Cl	Cl	CN	Cl	<i>t</i> -Bu	2,4,6-tri-Cl
Me	CN	Br	Me	2-Cl	Cl	CN	Br	Me	2-Cl
Me	CN	Br	Et	2-Cl	Cl	CN	Br	Et	2-Cl
Me	CN	Br	<i>i</i> -Pr	2-Cl	Cl	CN	Br	<i>i</i> -Pr	2-Cl
Me	CN	Br	<i>t</i> -Bu	2-Cl	Cl	CN	Br	<i>t</i> -Bu	2-Cl
Me	CN	Br	Me	2-Br	Cl	CN	Br	Me	2-Br
Me	CN	Br	Et	2-Br	Cl	CN	Br	Et	2-Br
Me	CN	Br	<i>i</i> -Pr	2-Br	Cl	CN	Br	<i>i</i> -Pr	2-Br
Me	CN	Br	<i>t</i> -Bu	2-Br	Cl	CN	Br	<i>t</i> -Bu	2-Br
Me	CN	Br	Me	2,6-di-Cl	Cl	CN	Br	Me	2,6-di-Cl
Me	CN	Br	Et	2,6-di-Cl	Cl	CN	Br	Et	2,6-di-Cl
Me	CN	Br	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Cl	Cl	CN	Br	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Cl
Me	CN	Br	<i>t</i> -Bu	2,6-di-Cl	Cl	CN	Br	<i>t</i> -Bu	2,6-di-Cl
Me	CN	Br	Me	2,6-di-F	Cl	CN	Br	Me	2,6-di-F
Me	CN	Br	Et	2,6-di-F	Cl	CN	Br	Et	2,6-di-F
Me	CN	Br	<i>i</i> -Pr	2,6-di-F	Cl	CN	Br	<i>i</i> -Pr	2,6-di-F
Me	CN	Br	<i>t</i> -Bu	2,6-di-F	Cl	CN	Br	<i>t</i> -Bu	2,6-di-F
Me	CN	Br	Me	2,4,6-tri-Cl	Cl	CN	Br	Me	2,4,6-tri-Cl
Me	CN	Br	Et	2,4,6-tri-Cl	Cl	CN	Br	Et	2,4,6-tri-Cl
Me	CN	Br	<i>i</i> -Pr	2,4,6-tri-Cl	Cl	CN	Br	<i>i</i> -Pr	2,4,6-tri-Cl
Me	CN	Br	<i>t</i> -Bu	2,4,6-tri-Cl	Cl	CN	Br	<i>t</i> -Bu	2,4,6-tri-Cl
Me	CN	CF ₃	Me	2-Cl	Cl	CN	CF ₃	Me	2-Cl
Me	CN	CF ₃	Et	2-Cl	Cl	CN	CF ₃	Et	2-Cl

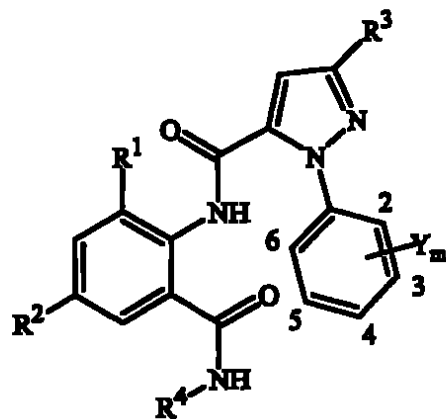
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y _m	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y _m
Me	CN	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2-Cl	Cl	CN	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2-Cl
Me	CN	CF ₃	<i>i</i> -Bu	2-Cl	Cl	CN	CF ₃	<i>i</i> -Bu	2-Cl
Me	CN	CF ₃	Me	2-Br	Cl	CN	CF ₃	Me	2-Br
Me	CN	CF ₃	Et	2-Br	Cl	CN	CF ₃	Et	2-Br
Me	CN	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2-Br	Cl	CN	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2-Br
Me	CN	CF ₃	<i>i</i> -Bu	2-Br	Cl	CN	CF ₃	<i>i</i> -Bu	2-Br
Me	CN	CF ₃	Me	2,6-di-Cl	Cl	CN	CF ₃	Me	2,6-di-Cl
Me	CN	CF ₃	Et	2,6-di-Cl	Cl	CN	CF ₃	Et	2,6-di-Cl
Me	CN	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Cl	Cl	CN	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Cl
Me	CN	CF ₃	<i>i</i> -Bu	2,6-di-Cl	Cl	CN	CF ₃	<i>i</i> -Bu	2,6-di-Cl
Me	CN	CF ₃	Me	2,6-di-F	Cl	CN	CF ₃	Me	2,6-di-F
Me	CN	CF ₃	Et	2,6-di-F	Cl	CN	CF ₃	Et	2,6-di-F
Me	CN	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2,6-di-F	Cl	CN	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2,6-di-F
Me	CN	CF ₃	<i>i</i> -Bu	2,6-di-F	Cl	CN	CF ₃	<i>i</i> -Bu	2,6-di-F
Me	CN	CF ₃	Me	2,4,6-tri-Cl	Cl	CN	CF ₃	Me	2,4,6-tri-Cl
Me	CN	CF ₃	Et	2,4,6-tri-Cl	Cl	CN	CF ₃	Et	2,4,6-tri-Cl
Me	CN	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2,4,6-tri-Cl	Cl	CN	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2,4,6-tri-Cl
Me	CN	CF ₃	<i>i</i> -Bu	2,4,6-tri-Cl	Cl	CN	CF ₃	<i>i</i> -Bu	2,4,6-tri-Cl
Br	Cl	Cl	Me	2-Cl	Br	Cl	Br	Me	2-Cl
Br	Cl	Cl	Et	2-Cl	Br	Cl	Br	Et	2-Cl
Br	Cl	Cl	<i>i</i> -Pr	2-Cl	Br	Cl	Br	<i>i</i> -Pr	2-Cl
Br	Cl	Cl	<i>i</i> -Bu	2-Cl	Br	Cl	Br	<i>i</i> -Bu	2-Cl
Br	Cl	Cl	Me	2-Br	Br	Cl	Br	Me	2-Br
Br	Cl	Cl	Et	2-Br	Br	Cl	Br	Et	2-Br
Br	Cl	Cl	<i>i</i> -Pr	2-Br	Br	Cl	Br	<i>i</i> -Pr	2-Br
Br	Cl	Cl	<i>i</i> -Bu	2-Br	Br	Cl	Br	<i>i</i> -Bu	2-Br
Br	Cl	Cl	Me	2,6-di-Cl	Br	Cl	Br	Me	2,6-di-Cl
Br	Cl	Cl	Et	2,6-di-Cl	Br	Cl	Br	Et	2,6-di-Cl
Br	Cl	Cl	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Cl	Br	Cl	Br	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Cl
Br	Cl	Cl	<i>i</i> -Bu	2,6-di-Cl	Br	Cl	Br	<i>i</i> -Bu	2,6-di-Cl
Br	Cl	Cl	Me	2,6-di-F	Br	Cl	Br	Me	2,6-di-F
Br	Cl	Cl	Et	2,6-di-F	Br	Cl	Br	Et	2,6-di-F
Br	Cl	Cl	<i>i</i> -Pr	2,6-di-F	Br	Cl	Br	<i>i</i> -Pr	2,6-di-F
Br	Cl	Cl	<i>i</i> -Bu	2,6-di-F	Br	Cl	Br	<i>i</i> -Bu	2,6-di-F
Br	Cl	Cl	Me	2,4,6-tri-Cl	Br	Cl	Br	Me	2,4,6-tri-Cl
Br	Cl	Cl	Et	2,4,6-tri-Cl	Br	Cl	Br	Et	2,4,6-tri-Cl
Br	Cl	Cl	<i>i</i> -Pr	2,4,6-tri-Cl	Br	Cl	Br	<i>i</i> -Pr	2,4,6-tri-Cl

R^1	R^2	R^3	R^4	Y_m	R^1	R^2	R^3	R^4	Y_m
Br	Cl	Cl	<i>t</i> -Bu	2,4,6-tri-Cl	Br	Cl	Br	<i>t</i> -Bu	2,4,6-tri-Cl
Br	Cl	CF ₃	Me	2-Cl	Br	Br	Cl	Me	2-Cl
Br	Cl	CF ₃	Et	2-Cl	Br	Br	Cl	Et	2-Cl
Br	Cl	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2-Cl	Br	Br	Cl	<i>i</i> -Pr	2-Cl
Br	Cl	CF ₃	<i>t</i> -Bu	2-Cl	Br	Br	Cl	<i>t</i> -Bu	2-Cl
Br	Cl	CF ₃	Me	2-Br	Br	Br	Cl	Me	2-Br
Br	Cl	CF ₃	Et	2-Br	Br	Br	Cl	Et	2-Br
Br	Cl	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2-Br	Br	Br	Cl	<i>i</i> -Pr	2-Br
Br	Cl	CF ₃	<i>t</i> -Bu	2-Br	Br	Br	Cl	<i>t</i> -Bu	2-Br
Br	Cl	CF ₃	Me	2,6-di-Cl	Br	Br	Cl	Me	2,6-di-Cl
Br	Cl	CF ₃	Et	2,6-di-Cl	Br	Br	Cl	Et	2,6-di-Cl
Br	Cl	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Cl	Br	Br	Cl	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Cl
Br	Cl	CF ₃	<i>t</i> -Bu	2,6-di-Cl	Br	Br	Cl	<i>t</i> -Bu	2,6-di-Cl
Br	Cl	CF ₃	Me	2,6-di-F	Br	Br	Cl	Me	2,6-di-F
Br	Cl	CF ₃	Et	2,6-di-F	Br	Br	Cl	Et	2,6-di-F
Br	Cl	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2,6-di-F	Br	Br	Cl	<i>i</i> -Pr	2,6-di-F
Br	Cl	CF ₃	<i>t</i> -Bu	2,6-di-F	Br	Br	Cl	<i>t</i> -Bu	2,6-di-F
Br	Cl	CF ₃	Me	2,4,6-tri-Cl	Br	Br	Cl	Me	2,4,6-tri-Cl
Br	Cl	CF ₃	Et	2,4,6-tri-Cl	Br	Br	Cl	Et	2,4,6-tri-Cl
Br	Cl	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2,4,6-tri-Cl	Br	Br	Cl	<i>i</i> -Pr	2,4,6-tri-Cl
Br	Cl	CF ₃	<i>t</i> -Bu	2,4,6-tri-Cl	Br	Br	Cl	<i>t</i> -Bu	2,4,6-tri-Cl
Br	Br	Br	Me	2-Cl	Br	Br	CF ₃	Me	2-Cl
Br	Br	Br	Et	2-Cl	Br	Br	CF ₃	Et	2-Cl
Br	Br	Br	<i>i</i> -Pr	2-Cl	Br	Br	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2-Cl
Br	Br	Br	<i>t</i> -Bu	2-Cl	Br	Br	CF ₃	<i>t</i> -Bu	2-Cl
Br	Br	Br	Me	2-Br	Br	Br	CF ₃	Me	2-Br
Br	Br	Br	Et	2-Br	Br	Br	CF ₃	Et	2-Br
Br	Br	Br	<i>i</i> -Pr	2-Br	Br	Br	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2-Br
Br	Br	Br	<i>t</i> -Bu	2-Br	Br	Br	CF ₃	<i>t</i> -Bu	2-Br
Br	Br	Br	Me	2,6-di-Cl	Br	Br	CF ₃	Me	2,6-di-Cl
Br	Br	Br	Et	2,6-di-Cl	Br	Br	CF ₃	Et	2,6-di-Cl
Br	Br	Br	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Cl	Br	Br	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Cl
Br	Br	Br	<i>t</i> -Bu	2,6-di-Cl	Br	Br	CF ₃	<i>t</i> -Bu	2,6-di-Cl
Br	Br	Br	Me	2,6-di-F	Br	Br	CF ₃	Me	2,6-di-F
Br	Br	Br	Et	2,6-di-F	Br	Br	CF ₃	Et	2,6-di-F
Br	Br	Br	<i>i</i> -Pr	2,6-di-F	Br	Br	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2,6-di-F
Br	Br	Br	<i>t</i> -Bu	2,6-di-F	Br	Br	CF ₃	<i>t</i> -Bu	2,6-di-F

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y _m	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y _m
Br	Br	Br	Me	2,4,6-tri-Cl	Br	Br	CF ₃	Me	2,4,6-tri-Cl
Br	Br	Br	Et	2,4,6-tri-Cl	Br	Br	CF ₃	Et	2,4,6-tri-Cl
Br	Br	Br	<i>i</i> -Pr	2,4,6-tri-Cl	Br	Br	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2,4,6-tri-Cl
Br	Br	Br	<i>t</i> -Bu	2,4,6-tri-Cl	Br	Br	CF ₃	<i>t</i> -Bu	2,4,6-tri-Cl
Br	CN	Cl	Me	2-Cl	Br	CN	Br	Me	2-Cl
Br	CN	Cl	Et	2-Cl	Br	CN	Br	Et	2-Cl
Br	CN	Cl	<i>i</i> -Pr	2-Cl	Br	CN	Br	<i>i</i> -Pr	2-Cl
Br	CN	Cl	<i>t</i> -Bu	2-Cl	Br	CN	Br	<i>t</i> -Bu	2-Cl
Br	CN	Cl	Me	2-Br	Br	CN	Br	Me	2-Br
Br	CN	Cl	Et	2-Br	Br	CN	Br	Et	2-Br
Br	CN	Cl	<i>i</i> -Pr	2-Br	Br	CN	Br	<i>i</i> -Pr	2-Br
Br	CN	Cl	<i>t</i> -Bu	2-Br	Br	CN	Br	<i>t</i> -Bu	2-Br
Br	CN	Cl	Me	2,6-di-Cl	Br	CN	Br	Me	2,6-di-Cl
Br	CN	Cl	Et	2,6-di-Cl	Br	CN	Br	Et	2,6-di-Cl
Br	CN	Cl	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Cl	Br	CN	Br	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Cl
Br	CN	Cl	<i>t</i> -Bu	2,6-di-Cl	Br	CN	Br	<i>t</i> -Bu	2,6-di-Cl
Br	CN	Cl	Me	2,6-di-F	Br	CN	Br	Me	2,6-di-F
Br	CN	Cl	Et	2,6-di-F	Br	CN	Br	Et	2,6-di-F
Br	CN	Cl	<i>i</i> -Pr	2,6-di-F	Br	CN	Br	<i>i</i> -Pr	2,6-di-F
Br	CN	Cl	<i>t</i> -Bu	2,6-di-F	Br	CN	Br	<i>t</i> -Bu	2,6-di-F
Br	CN	Cl	Me	2,4,6-tri-Cl	Br	CN	Br	Me	2,4,6-tri-Cl
Br	CN	Cl	Et	2,4,6-tri-Cl	Br	CN	Br	Et	2,4,6-tri-Cl
Br	CN	Cl	<i>i</i> -Pr	2,4,6-tri-Cl	Br	CN	Br	<i>i</i> -Pr	2,4,6-tri-Cl
Br	CN	Cl	<i>t</i> -Bu	2,4,6-tri-Cl	Br	CN	Br	<i>t</i> -Bu	2,4,6-tri-Cl
Br	CN	CF ₃	Me	2-Cl	Br	CN	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Cl
Br	CN	CF ₃	Et	2-Cl	Br	CN	CF ₃	<i>t</i> -Bu	2,6-di-Cl
Br	CN	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2-Cl	Br	CN	CF ₃	Me	2,6-di-F
Br	CN	CF ₃	<i>t</i> -Bu	2-Cl	Br	CN	CF ₃	Et	2,6-di-F
Br	CN	CF ₃	Me	2-Br	Br	CN	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2,6-di-F
Br	CN	CF ₃	Et	2-Br	Br	CN	CF ₃	<i>t</i> -Bu	2,6-di-F
Br	CN	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2-Br	Br	CN	CF ₃	Me	2,4,6-tri-Cl
Br	CN	CF ₃	<i>t</i> -Bu	2-Br	Br	CN	CF ₃	Et	2,4,6-tri-Cl
Br	CN	CF ₃	Me	2,6-di-Cl	Br	CN	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2,4,6-tri-Cl
Br	CN	CF ₃	Et	2,6-di-Cl	Br	CN	CF ₃	<i>t</i> -Bu	2,4,6-tri-Cl
Me	I	Cl	Me	2-Cl	Me	I	Br	Me	2-Cl
Me	I	Cl	Et	2-Cl	Me	I	Br	Et	2-Cl
Me	I	Cl	<i>i</i> -Pr	2-Cl	Me	I	Br	<i>i</i> -Pr	2-Cl

<u>R¹</u>	<u>R²</u>	<u>R³</u>	<u>R⁴</u>	<u>Y_m</u>	<u>R¹</u>	<u>R²</u>	<u>R³</u>	<u>R⁴</u>	<u>Y_m</u>
Me	I	Cl	<i>t</i> -Bu	2-Cl	Me	I	Br	<i>t</i> -Bu	2-Cl
Me	I	Cl	Me	2-Br	Me	I	Br	Me	2-Br
Me	I	Cl	Et	2-Br	Me	I	Br	Et	2-Br
Me	I	Cl	<i>i</i> -Pr	2-Br	Me	I	Br	<i>i</i> -Pr	2-Br
Me	I	Cl	<i>t</i> -Bu	2-Br	Me	I	Br	<i>t</i> -Bu	2-Br
Me	I	Cl	Me	2,6-di-Cl	Me	I	Br	Me	2,6-di-Cl
Me	I	Cl	Et	2,6-di-Cl	Me	I	Br	Et	2,6-di-Cl
Me	I	Cl	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Cl	Me	I	Br	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Cl
Me	I	Cl	<i>t</i> -Bu	2,6-di-Cl	Me	I	Br	<i>t</i> -Bu	2,6-di-Cl
Me	I	CF ₃	Me	2-Cl	Me	I	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2-Br
Me	I	CF ₃	Et	2-Cl	Me	I	CF ₃	<i>t</i> -Bu	2-Br
Me	I	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2-Cl	Me	I	CF ₃	Me	2,6-di-Cl
Me	I	CF ₃	<i>t</i> -Bu	2-Cl	Me	I	CF ₃	Et	2,6-di-Cl
Me	I	CF ₃	Me	2-Br	Me	I	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Cl
Me	I	CF ₃	Et	2-Br	Me	I	CF ₃	<i>t</i> -Bu	2,6-di-Cl

Table 2



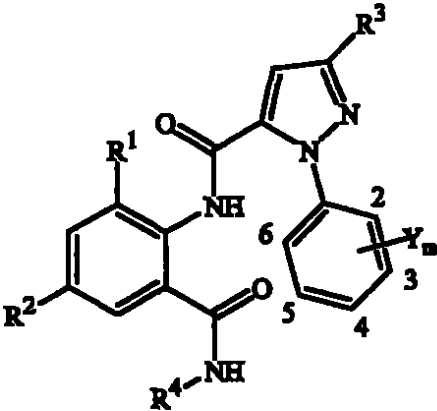
<u>R¹</u>	<u>R²</u>	<u>R³</u>	<u>R⁴</u>	<u>Y_m</u>	<u>R¹</u>	<u>R²</u>	<u>R³</u>	<u>R⁴</u>	<u>Y_m</u>
Me	Cl	OCF ₂ H	Me	2-Cl	Me	Cl	OCH ₂ CF ₃	Me	2-Cl
Me	Cl	OCF ₂ H	Et	2-Cl	Me	Cl	OCH ₂ CF ₃	Et	2-Cl
Me	Cl	OCF ₂ H	<i>i</i> -Pr	2-Cl	Me	Cl	OCH ₂ CF ₃	<i>i</i> -Pr	2-Cl
Me	Cl	OCF ₂ H	<i>t</i> -Bu	2-Cl	Me	Cl	OCH ₂ CF ₃	<i>t</i> -Bu	2-Cl
Me	Cl	OCF ₂ H	Me	2-Br	Me	Cl	OCH ₂ CF ₃	Me	2-Br
Me	Cl	OCF ₂ H	Et	2-Br	Me	Cl	OCH ₂ CF ₃	Et	2-Br
Me	Cl	OCF ₂ H	<i>i</i> -Pr	2-Br	Me	Cl	OCH ₂ CF ₃	<i>i</i> -Pr	2-Br
Me	Cl	OCF ₂ H	<i>t</i> -Bu	2-Br	Me	Cl	OCH ₂ CF ₃	<i>t</i> -Bu	2-Br
Me	Cl	OCF ₂ H	Me	2,6-di-Cl	Me	Cl	OCH ₂ CF ₃	Me	2,6-di-Cl
Me	Cl	OCF ₂ H	Et	2,6-di-Cl	Me	Cl	OCH ₂ CF ₃	Et	2,6-di-Cl

11/11/05

17

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y _m	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y _m
Me	Cl	OCF ₂ H	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Cl	Me	Cl	OCH ₂ CF ₃	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Cl
Me	Cl	OCF ₂ H	<i>t</i> -Bu	2,6-di-Cl	Me	Cl	OCH ₂ CF ₃	<i>t</i> -Bu	2,6-DiCl
Me	CN	OCF ₂ H	Me	2-Cl	Me	CN	OCH ₂ CF ₃	Me	2-Cl
Me	CN	OCF ₂ H	Et	2-Cl	Me	CN	OCH ₂ CF ₃	Et	2-Cl
Me	CN	OCF ₂ H	<i>i</i> -Pr	2-Cl	Me	CN	OCH ₂ CF ₃	<i>i</i> -Pr	2-Cl
Me	CN	OCF ₂ H	<i>t</i> -Bu	2-Cl	Me	CN	OCH ₂ CF ₃	<i>t</i> -Bu	2-Cl
Me	CN	OCF ₂ H	Me	2-Br	Me	CN	OCH ₂ CF ₃	Me	2-Br
Me	CN	OCF ₂ H	Et	2-Br	Me	CN	OCH ₂ CF ₃	Et	2-Br
Me	CN	OCF ₂ H	<i>i</i> -Pr	2-Br	Me	CN	OCH ₂ CF ₃	<i>i</i> -Pr	2-Br
Me	CN	OCF ₂ H	<i>t</i> -Bu	2-Br	Me	CN	OCH ₂ CF ₃	<i>t</i> -Bu	2-Br
Me	CN	OCF ₂ H	Me	2,6-di-Cl	Me	CN	OCH ₂ CF ₃	Me	2,6-di-Cl
Me	CN	OCF ₂ H	Et	2,6-di-Cl	Me	CN	OCH ₂ CF ₃	Et	2,6-di-Cl
Me	CN	OCF ₂ H	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Cl	Me	CN	OCH ₂ CF ₃	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Cl
Me	CN	OCF ₂ H	<i>t</i> -Bu	2,6-di-Cl	Me	CN	OCH ₂ CF ₃	<i>t</i> -Bu	2,6-di-Cl
Cl	Cl	OCF ₂ H	Me	2-Cl	Cl	Cl	OCH ₂ CF ₃	Me	2-Cl
Cl	Cl	OCF ₂ H	Et	2-Cl	Cl	Cl	OCH ₂ CF ₃	Et	2-Cl
Cl	Cl	OCF ₂ H	<i>i</i> -Pr	2-Cl	Cl	Cl	OCH ₂ CF ₃	<i>i</i> -Pr	2-Cl
Cl	Cl	OCF ₂ H	<i>t</i> -Bu	2-Cl	Cl	Cl	OCH ₂ CF ₃	<i>t</i> -Bu	2-Cl
Cl	Cl	OCF ₂ H	Me	2-Br	Cl	Cl	OCH ₂ CF ₃	Me	2-Br
Cl	Cl	OCF ₂ H	Et	2-Br	Cl	Cl	OCH ₂ CF ₃	Et	2-Br
Cl	Cl	OCF ₂ H	<i>i</i> -Pr	2-Br	Cl	Cl	OCH ₂ CF ₃	<i>i</i> -Pr	2-Br
Cl	Cl	OCF ₂ H	<i>t</i> -Bu	2-Br	Cl	Cl	OCH ₂ CF ₃	<i>t</i> -Bu	2-Br
Cl	Cl	OCF ₂ H	Me	2,6-di-Cl	Cl	Cl	OCH ₂ CF ₃	Me	2,6-di-Cl
Cl	Cl	OCF ₂ H	Et	2,6-di-Cl	Cl	Cl	OCH ₂ CF ₃	Et	2,6-di-Cl
Cl	Cl	OCF ₂ H	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Cl	Cl	Cl	OCH ₂ CF ₃	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Cl
Cl	Cl	OCF ₂ H	<i>t</i> -Bu	2,6-di-Cl	Cl	Cl	OCH ₂ CF ₃	<i>t</i> -Bu	2,6-di-Cl

Table 3



R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y _m	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y _m
Me	Cl	Cl	H	2-Cl	Me	Cl	Cl	H	2,6-di-Cl
Me	Cl	Cl	propargyl	2-Cl	Me	Cl	Cl	propargyl	2,6-di-Cl
Me	Cl	Cl	allyl	2-Cl	Me	Cl	Cl	allyl	2,6-di-Cl
Me	Cl	Cl	CH ₂ CN	2-Cl	Me	Cl	Cl	CH ₂ CN	2,6-di-Cl
Me	Cl	Cl	CH(Me)CH ₂ SMe	2-Cl	Me	Cl	Cl	CH(Me)CH ₂ SMe	2,6-di-Cl
Me	Cl	Cl	C(Me) ₂ CH ₂ SMe	2-Cl	Me	Cl	Cl	C(Me) ₂ CH ₂ SMe	2,6-di-Cl
Me	Cl	Br	H	2-Cl	Me	Cl	Br	H	2,6-di-Cl
Me	Cl	Br	propargyl	2-Cl	Me	Cl	Br	propargyl	2,6-di-Cl
Me	Cl	Br	allyl	2-Cl	Me	Cl	Br	allyl	2,6-di-Cl
Me	Cl	Br	CH ₂ CN	2-Cl	Me	Cl	Br	CH ₂ CN	2,6-di-Cl
Me	Cl	Br	CH(Me)CH ₂ SMe	2-Cl	Me	Cl	Br	CH(Me)CH ₂ SMe	2,6-di-Cl
Me	Cl	Br	C(Me) ₂ CH ₂ SMe	2-Cl	Me	Cl	CF ₃	C(Me) ₂ CH ₂ SMe	2,6-di-Cl
Me	Cl	CF ₃	H	2-Cl	Me	Cl	CF ₃	H	2,6-di-Cl
Me	Cl	CF ₃	propargyl	2-Cl	Me	Cl	CF ₃	propargyl	2,6-di-Cl
Me	Cl	CF ₃	allyl	2-Cl	Me	Cl	CF ₃	allyl	2,6-di-Cl
Me	Cl	CF ₃	CH ₂ CN	2-Cl	Me	Cl	CF ₃	CH ₂ CN	2,6-di-Cl
Me	Cl	CF ₃	CH(Me)CH ₂ SMe	2-Cl	Me	Cl	CF ₃	CH(Me)CH ₂ SMe	2,6-di-Cl
Me	Cl	CF ₃	C(Me) ₂ CH ₂ SMe	2-Cl	Me	CN	Cl	C(Me) ₂ CH ₂ SMe	2,6-di-Cl
Me	CN	Cl	H	2-Cl	Me	CN	Cl	H	2,6-di-Cl
Me	CN	Cl	propargyl	2-Cl	Me	CN	Cl	propargyl	2,6-di-Cl
Me	CN	Cl	allyl	2-Cl	Me	CN	Cl	allyl	2,6-di-Cl
Me	CN	Cl	CH ₂ CN	2-Cl	Me	CN	Cl	CH ₂ CN	2,6-di-Cl
Me	CN	Cl	CH(Me)CH ₂ SMe	2-Cl	Me	CN	Cl	CH(Me)CH ₂ SMe	2,6-di-Cl
Me	CN	Cl	C(Me) ₂ CH ₂ SMe	2-Cl	Me	CN	Cl	C(Me) ₂ CH ₂ SMe	2,6-di-Cl
Me	CN	Br	H	2-Cl	Me	CN	Br	H	2,6-di-Cl
Me	CN	Br	propargyl	2-Cl	Me	CN	Br	propargyl	2,6-di-Cl
Me	CN	Br	allyl	2-Cl	Me	CN	Br	allyl	2,6-di-Cl

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y _m	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y _m
Me	CN	Br	CH ₂ CN	2-Cl	Me	CN	Br	CH ₂ CN	2,6-di-Cl
Me	CN	Br	CH(Me)CH ₂ SMe	2-Cl	Me	CN	Br	CH(Me)CH ₂ SMe	2,6-di-Cl
Me	CN	Br	C(Me) ₂ CH ₂ SMe	2-Cl	Me	CN	Br	C(Me) ₂ CH ₂ SMe	2,6-di-Cl
Me	CN	CF ₃	H	2-Cl	Me	CN	CF ₃	H	2,6-di-Cl
Me	CN	CF ₃	propargyl	2-Cl	Me	CN	CF ₃	propargyl	2,6-di-Cl
Me	CN	CF ₃	allyl	2-Cl	Me	CN	CF ₃	allyl	2,6-di-Cl
Me	CN	CF ₃	CH ₂ CN	2-Cl	Me	CN	CF ₃	CH ₂ CN	2,6-di-Cl
Me	CN	CF ₃	CH(Me)CH ₂ SMe	2-Cl	Me	CN	CF ₃	CH(Me)CH ₂ SMe	2,6-di-Cl
Me	CN	CF ₃	C(Me) ₂ CH ₂ SMe	2-Cl	Me	CN	CF ₃	C(Me) ₂ CH ₂ SMe	2,6-di-Cl
Cl	Cl	Cl	H	2-Cl	Cl	Cl	Cl	H	2,6-di-Cl
Cl	Cl	Cl	propargyl	2-Cl	Cl	Cl	Cl	propargyl	2,6-di-Cl
Cl	Cl	Cl	allyl	2-Cl	Cl	Cl	Cl	allyl	2,6-di-Cl
Cl	Cl	Cl	CH ₂ CN	2-Cl	Cl	Cl	Cl	CH ₂ CN	2,6-di-Cl
Cl	Cl	Cl	CH(Me)CH ₂ SMe	2-Cl	Cl	Cl	Cl	CH(Me)CH ₂ SMe	2,6-di-Cl
Cl	Cl	Cl	C(Me) ₂ CH ₂ SMe	2-Cl	Cl	Cl	Cl	C(Me) ₂ CH ₂ SMe	2,6-di-Cl
Cl	Cl	Br	H	2-Cl	Cl	Cl	Br	H	2,6-di-Cl
Cl	Cl	Br	propargyl	2-Cl	Cl	Cl	Br	propargyl	2,6-di-Cl
Cl	Cl	Br	allyl	2-Cl	Cl	Cl	Br	allyl	2,6-di-Cl
Cl	Cl	Br	CH ₂ CN	2-Cl	Cl	Cl	Br	CH ₂ CN	2,6-di-Cl
Cl	Cl	Br	CH(Me)CH ₂ SMe	2-Cl	Cl	Cl	Br	CH(Me)CH ₂ SMe	2,6-di-Cl
Cl	Cl	Br	C(Me) ₂ CH ₂ SMe	2-Cl	Cl	Cl	CF ₃	C(Me) ₂ CH ₂ SMe	2,6-di-Cl
Cl	Cl	CF ₃	H	2-Cl	Cl	Cl	CF ₃	H	2,6-di-Cl
Cl	Cl	CF ₃	propargyl	2-Cl	Cl	Cl	CF ₃	propargyl	2,6-di-Cl
Cl	Cl	CF ₃	allyl	2-Cl	Cl	Cl	CF ₃	allyl	2,6-di-Cl
Cl	Cl	CF ₃	CH ₂ CN	2-Cl	Cl	Cl	CF ₃	CH ₂ CN	2,6-di-Cl
Cl	Cl	CF ₃	CH(Me)CH ₂ SMe	2-Cl	Cl	Cl	CF ₃	CH(Me)CH ₂ SMe	2,6-di-Cl
Cl	Cl	CF ₃	C(Me) ₂ CH ₂ SMe	2-Cl	Cl	CN	Cl	C(Me) ₂ CH ₂ SMe	2,6-di-Cl

Formulation/Utility

Compounds of this invention will generally be used as a formulation or composition with a carrier suitable for agronomic or nonagronomic use comprising at least one of a liquid diluent, a solid diluent or a surfactant. The formulation or composition ingredients are selected to be consistent with the physical properties of the active ingredient, mode of application and environmental factors such as soil type, moisture and temperature. Useful formulations include liquids such as solutions (including emulsifiable concentrates), suspensions, emulsions (including microemulsions and/or suspoemulsions) and the like

which optionally can be thickened into gels. Useful formulations further include solids such as dusts, powders, granules, pellets, tablets, films, and the like which can be water-dispersible ("wetable") or water-soluble. Active ingredient can be (micro)encapsulated and further formed into a suspension or solid formulation; alternatively the entire formulation of active ingredient can be encapsulated (or "overcoated"). Encapsulation can control or delay release of the active ingredient. Sprayable formulations can be extended in suitable media and used at spray volumes from about one to several hundred liters per hectare. High-strength compositions are primarily used as intermediates for further formulation.

The formulations will typically include effective amounts of active ingredient, and at least one of a liquid diluent, a solid diluent, or a surfactant within the following approximate ranges that add up to 100 percent by weight.

	Weight Percent		
	Active Ingredient	Diluent	Surfactant
Water-Dispersible and Water-soluble Granules, Tablets and Powders.	5-90	0-94	1-15
Suspensions, Emulsions, Solutions (including Emulsifiable Concentrates)	5-50	40-95	0-15
Dusts	1-25	70-99	0-5
Granules and Pellets	0.01-99	5-99.99	0-15
High Strength Compositions	90-99	0-10	0-2

Typical solid diluents are described in Watkins, et al., *Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers*, 2nd Ed., Dorland Books, Caldwell, New Jersey. Typical liquid diluents are described in Marsden, *Solvents Guide*, 2nd Ed., Interscience, New York, 1950. *McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual*, Allured Publ. Corp., Ridgewood, New Jersey, as well as Sisely and Wood, *Encyclopedia of Surface Active Agents*, Chemical Publ. Co., Inc., New York, 1964, list surfactants and recommended uses. All formulations can contain minor amounts of additives to reduce foam, caking, corrosion, microbiological growth and the like, or thickeners to increase viscosity.

Surfactants include, for example, polyethoxylated alcohols, polyethoxylated alkylphenols, polyethoxylated sorbitan fatty acid esters, dialkyl sulfosuccinates, alkyl sulfates, alkylbenzene sulfonates, organosilicones, *N,N*-dialkyltaurates, lignin sulfonates, naphthalene sulfonate formaldehyde condensates, polycarboxylates, and polyoxyethylene/polyoxypropylene block copolymers. Solid diluents include, for example, clays such as bentonite, montmorillonite, attapulgite and kaolin, starch, sugar, silica, talc, diatomaceous earth, urea, calcium carbonate, sodium carbonate and bicarbonate, and sodium

sulfate. Liquid diluents include, for example, water, *N,N*-dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, *N*-alkylpyrrolidone, ethylene glycol, polypropylene glycol, paraffins, alkylbenzenes, alkylnaphthalenes, oils of olive, castor, linseed, tung, sesame, corn, peanut, cotton-seed, soybean, rape-seed and coconut, fatty acid esters, ketones such as
5 cyclohexanone, 2-heptanone, isophorone and 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone, and alcohols such as methanol, cyclohexanol, decanol and tetrahydrofurfuryl alcohol.

Useful formulations of this invention can also include materials known as formulation aids like antifoams, film formers and dyes and are well known to those skilled in the art.

Antifoams can include water dispersible liquids comprising polyorganosiloxanes like
10 Rhodorsil® 415. The film formers can include polyvinyl acetates, polyvinyl acetate copolymers, polyvinylpyrrolidone-vinyl acetate copolymer, polyvinyl alcohols, polyvinyl alcohol copolymers and waxes. Dyes can include water dispersible liquid colorant compositions like Pro-Ized® Colorant Red. One skilled in the art will appreciate that this is a non-exhaustive list of formulation aids. Suitable examples of formulation aids include
15 those listed herein and those listed in McCutcheon's 2001, Volume 2: Functional Materials, published by MC Publishing Company and PCT Publication WO 03/024222.

Solutions, including emulsifiable concentrates, can be prepared by simply mixing the ingredients. Dusts and powders can be prepared by blending and, usually, grinding as in a hammer mill or fluid-energy mill. Suspensions are usually prepared by wet-milling; see, for
20 example, U.S. 3,060,084. Granules and pellets can be prepared by spraying the active material upon preformed granular carriers or by agglomeration techniques. See Browning, "Agglomeration", *Chemical Engineering*, December 4, 1967, pp 147-48, *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, 4th Ed., McGraw-Hill, New York, 1963, pages 8-57 and following, and PCT Publication WO 91/13546. Pellets can be prepared as described in U.S. 4,172,714.
25 Water-dispersible and water-soluble granules can be prepared as taught in U.S. 4,144,050, U.S. 3,920,442 and DE 3,246,493. Tablets can be prepared as taught in U.S. 5,180,587, U.S. 5,232,701 and U.S. 5,208,030. Films can be prepared as taught in GB 2,095,558 and U.S. 3,299,566.

For further information regarding the art of formulation, see T. S. Woods, "The
30 Formulator's Toolbox - Product Forms for Modern Agriculture" in *Pesticide Chemistry and Bioscience, The Food-Environment Challenge*, T. Brooks and T. R. Roberts, Eds., Proceedings of the 9th International Congress on Pesticide Chemistry, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1999, pp. 120-133. See also U.S. 3,235,361, Col. 6, line 16 through Col. 7, line 19 and Examples 10-41; U.S. 3,309,192, Col. 5, line 43 through Col. 7, line 62
35 and Examples 8, 12, 15, 39, 41, 52, 53, 58, 132, 138-140, 162-164, 166, 167 and 169-182; U.S. 2,891,855, Col. 3, line 66 through Col. 5, line 17 and Examples 1-4; Klingman, *Weed Control as a Science*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, pp 81-96; Hance et al., *Weed Control Handbook*, 8th Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1989;

Developments in formulation technology, PJB Publications, Richmond, UK, 2000.

In the following Examples, all percentages are by weight and all formulations are prepared in conventional ways. Compound numbers refer to compounds in Index Table A.

Example A

5 Wettable Powder

Compound 1	65.0%
dodecylphenol polyethylene glycol ether	2.0%
sodium ligninsulfonate	4.0%
sodium silicoaluminate	6.0%
montmorillonite (calcined)	23.0%.

Example B

Granule

Compound 1	10.0%
attapulgate granules (low volatile matter, 0.71/0.30 mm; U.S.S. No. 25–50 sieves)	90.0%.

Example C

Extruded Pellet

Compound 1	25.0%
anhydrous sodium sulfate	10.0%
crude calcium ligninsulfonate	5.0%
sodium alkylmaphthalenesulfonate	1.0%
calcium/magnesium bentonite	59.0%.

Example D

Emulsifiable Concentrate

Compound 1	20.0%
blend of oil soluble sulfonates and polyoxyethylene ethers	10.0%
isophorone	70.0%.

Example E

30 Granule

Compound 1	0.5%
cellulose	2.5%
lactose	4.0%
cornmeal	93.0%.

35 Compounds of this invention are characterized by favorable metabolic and/or soil residual patterns and exhibit activity controlling a spectrum of agronomic and non-

agronomic invertebrate pests. Compounds of this invention are also characterized by favorable foliar and or soil-applied systemicity in plants exhibiting translocation to protect foliage and other plant parts not directly contacted with insecticidal compositions comprising the present compounds. (In the context of this disclosure "invertebrate pest control" means inhibition of invertebrate pest development (including mortality) that causes significant reduction in feeding or other injury or damage caused by the pest; related expressions are defined analogously.) As referred to in this disclosure, the term "invertebrate pest" includes arthropods, gastropods and nematodes of economic importance as pests. The term "arthropod" includes insects, mites, spiders, scorpions, centipedes, millipedes, pill bugs and symphylans. The term "gastropod" includes snails, slugs and other Stylommatophora. The term "nematode" includes all of the helminths, such as: roundworms, heartworms, and phytophagous nematodes (Nematoda), flukes (Trematoda), Acanthocephala, and tapeworms (Cestoda). Those skilled in the art will recognize that not all compounds are equally effective against all pests. Compounds of this invention display activity against economically important agronomic and nonagronomic pests. The term "agronomic" refers to the production of field crops such as for food and fiber and includes the growth of cereal crops (e.g., wheat, oats, barley, rye, rice, maize), soybeans, vegetable crops (e.g., lettuce, cabbage, tomatoes, beans), potatoes, sweet potatoes, grapes, cotton, and tree fruits (e.g., pome fruits, stone fruits and citrus fruits). The term "nonagronomic" refers to other horticultural (e.g., forest, greenhouse, nursery or ornamental plants not grown in a field), public (human) and animal health (pets, livestock, poultry, nondomesticated animals such as nature animals) by controlling of disease vector pests such as lice, ticks and mosquitoes, domestic and commercial structure, household, and stored product applications or pests. For reason of invertebrate pest control spectrum and economic importance, protection (from damage or injury caused by invertebrate pests) of agronomic crops of cotton, maize, soybeans, rice, vegetable crops, potato, sweet potato, grapes and tree fruit by controlling invertebrate pests are one embodiment of the invention. Agronomic or nonagronomic pests include larvae of the order Lepidoptera, such as armyworms, cutworms, loopers, and heliothines in the family Noctuidae (e.g., fall armyworm (*Spodoptera fugiperda* J. E. Smith), beet armyworm (*Spodoptera exigua* Hübner), black cutworm (*Agrotis ipsilon* Hufnagel), cabbage looper (*Trichoplusia ni* Hübner), tobacco budworm (*Heliothis virescens* Fabricius)); borers, casebearers, webworms, coneworms, cabbageworms and skeletonizers from the family Pyralidae (e.g., European corn borer (*Ostrinia nubilalis* Hübner), navel orangeworm (*Amyelois transitella* Walker), corn root webworm (*Crambus caliginosellus* Clemens), sod webworm (*Herpetogramma licarsisalis* Walker)); leafrollers, budworms, seed worms, and fruit worms in the family Tortricidae (e.g., codling moth (*Cydia pomonella* Linnaeus), grape berry moth (*Endopiza viteana* Clemens), oriental fruit moth (*Grapholitha molesta* Busck)); and many other economically important lepidoptera (e.g., diamondback moth (*Plutella*

xylostella Linnaeus), pink bollworm (*Pectinophora gossypiella* Saunders), gypsy moth (*Lymantria dispar* Linnaeus)); nymphs and adults of the order Blattodea including cockroaches from the families Blattellidae and Blattidae (e.g., oriental cockroach (*Blatta orientalis* Linnaeus), Asian cockroach (*Blattella asahinai* Mizukubo), German cockroach (*Blattella germanica* Linnaeus), brownbanded cockroach (*Supella longipalpa* Fabricius), American cockroach (*Periplaneta americana* Linnaeus), brown cockroach (*Periplaneta brunnea* Burmeister), Madeira cockroach (*Leucophaea maderae* Fabricius)); foliar feeding larvae and adults of the order Coleoptera including weevils from the families Anthribidae, Bruchidae, and Curculionidae (e.g., boll weevil (*Anthonomus grandis* Boheman), rice water weevil (*Lissorhoptrus oryzophilus* Kuschel), granary weevil (*Sitophilus granarius* Linnaeus), rice weevil (*Sitophilus oryzae* Linnaeus)); flea beetles, cucumber beetles, rootworms, leaf beetles, potato beetles, and leafminers in the family Chrysomelidae (e.g., Colorado potato beetle (*Leptinotarsa decemlineata* Say), western corn rootworm (*Diabrotica virgifera virgifera* LeConte)); chafers and other beetles from the family Scarabaeidae (e.g., Japanese beetle (*Popillia japonica* Newman) and European chafer (*Rhizotrogus majalis* Razoumowsky)); carpet beetles from the family Dermestidae; wireworms from the family Elateridae; bark beetles from the family Scolytidae and flour beetles from the family Tenebrionidae. In addition agronomic and nonagronomic pests include: adults and larvae of the order Dermaptera including earwigs from the family Forficulidae (e.g., European earwig (*Forficula auricularia* Linnaeus), black earwig (*Chelisoches morio* Fabricius)); adults and nymphs of the orders Hemiptera and Homoptera such as, plant bugs from the family Miridae, cicadas from the family Cicadidae, leafhoppers (e.g. *Empoasca* spp.) from the family Cicadellidae, planthoppers from the families Fulgoroidae and Delphacidae, treehoppers from the family Membracidae, psyllids from the family Psyllidae, whiteflies from the family Aleyrodidae, aphids from the family Aphididae, phylloxera from the family Phylloxeridae, mealybugs from the family Pseudococcidae, scales from the families Coccidae, Diaspididae and Margarodidae, lace bugs from the family Tingidae, stink bugs from the family Pentatomidae, cinch bugs (e.g., *Blissus* spp.) and other seed bugs from the family Lygaeidae, spittlebugs from the family Cercopidae squash bugs from the family Coreidae, and red bugs and cotton stainers from the family Pyrrhocoridae. Also included as agronomic and non-agronomic pests are adults and larvae of the order Acari (mites) such as spider mites and red mites in the family Tetranychidae (e.g., European red mite (*Panonychus ulmi* Koch), two spotted spider mite (*Tetranychus urticae* Koch), McDaniel mite (*Tetranychus mcdanieli* McGregor)), flat mites in the family Tenuipalpidae (e.g., citrus flat mite (*Brevipalpus lewisi* McGregor)), rust and bud mites in the family Eriophyidae and other foliar feeding mites and mites important in human and animal health, i.e. dust mites in the family Epidermoptidae, follicle mites in the family Demodicidae, grain mites in the family Glycyphagidae, ticks in the order Ixodidae (e.g., deer tick (*Ixodes scapularis* Say),

44437 21

Australian paralysis tick (*Ixodes holocyclus* Neumann), American dog tick (*Dermacentor variabilis* Say), lone star tick (*Amblyomma americanum* Linnaeus) and scab and itch mites in the families Psoroptidae, Pyemotidae, and Sarcoptidae; adults and immatures of the order Orthoptera including grasshoppers, locusts and crickets (e.g., migratory grasshoppers (e.g.,
 5 *Melanophus sanguinipes* Fabricius, *M. differentialis* Thomas), American grasshoppers (e.g., *Schistocerca americana* Drury), desert locust (*Schistocerca gregaria* Forskal), migratory locust (*Locusta migratoria* Linnaeus), house cricket (*Acheta domesticus* Linnaeus), mole crickets (*Gryllotalpa* spp.)); adults and immatures of the order Diptera including leafminers, midges, fruit flies (Tephritidae), frit flies (e.g., *Oscinella frit* Linnaeus), soil maggots, house
 10 flies (e.g., *Musca domestica* Linnaeus), lesser house flies (e.g., *Fannia canicularis* Linnaeus, *F. femoralis* Stein), stable flies (e.g., *Stomoxys calcitrans* Linnaeus), face flies, horn flies, blow flies (e.g., *Chrysomya* spp., *Phormia* spp.), and other muscoid fly pests, horse flies (e.g., *Tabanus* spp.), bot flies (e.g., *Gastrophilus* spp., *Oestrus* spp.), cattle grubs (e.g., *Hypoderma* spp.), deer flies (e.g., *Chrysops* spp.), keds (e.g., *Melophagus ovinus* Linnaeus)
 15 and other Brachycera, mosquitoes (e.g., *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp.), black flies (e.g., *Prosimulium* spp., *Simulium* spp.), biting midges, sand flies, sciarids, and other Nematocera; adults and immatures of the order Thysanoptera including onion thrips (*Thrips tabaci* Lindeman) and other foliar feeding thrips; insect pests of the order Hymenoptera including ants (e.g., red carpenter ant (*Camponotus ferrugineus* Fabricius), black carpenter
 20 ant (*Camponotus pennsylvanicus* De Geer), Pharaoh ant (*Monomorium pharaonis* Linnaeus), little fire ant (*Wasmannia auropunctata* Roger), fire ant (*Solenopsis geminata* Fabricius), red imported fire ant (*Solenopsis invicta* Buren), Argentine ant (*Iridomyrmex humilis* Mayr), crazy ant (*Paratrechina longicornis* Latreille), pavement ant (*Tetramorium caespitum* Linnaeus), cornfield ant (*Lasius alienus* Förster), odorous house ant (*Tapinoma sessile* Say)),
 25 bees (including carpenter bees), hornets, yellow jackets and wasps; insect pests of the order Isoptera including the eastern subterranean termite (*Reticulitermes flavipes* Kollar), western subterranean termite (*Reticulitermes hesperus* Banks), Formosan subterranean termite (*Coptotermes formosanus* Shiraki), West Indian drywood termite (*Incisitermes immigrans* Snyder) and other termites of economic importance; insect pests of the order Thysanura such
 30 as silverfish (*Lepisma saccharina* Linnaeus) and firebrat (*Thermobia domestica* Packard); insect pests of the order Mallophaga and including the head louse (*Pediculus humanus capitis* De Geer), body louse (*Pediculus humanus humanus* Linnaeus), chicken body louse (*Menacanthus stramineus* Nitzsch), dog biting louse (*Trichodectes canis* De Geer), fluff louse (*Goniocotes gallinae* De Geer), sheep body louse (*Bovicola ovis* Schrank), short-nosed
 35 cattle louse (*Haematopinus eurysternus* Nitzsch), long-nosed cattle louse (*Linognathus vituli* Linnaeus) and other sucking and chewing parasitic lice that attack man and animals; insect pests of the order Siphonoptera including the oriental rat flea (*Xenopsylla cheopis* Rothschild), cat flea (*Ctenocephalides felis* Bouche), dog flea (*Ctenocephalides canis*

Curtis), hen flea (*Ceratophyllus gallinae* Schrank), sticktight flea (*Echidnophaga gallinacea* Westwood), human flea (*Pulex irritans* Linnaeus) and other fleas afflicting mammals and birds. Additional invertebrate pests covered include: spiders in the order Araneae such as the brown recluse spider (*Loxosceles reclusa* Gertsch & Mulaik) and the black widow spider (*Latrodectus mactans* Fabricius), and centipedes in the order Scutigeraomorpha such as the house centipede (*Scutigera coleoptrata* Linnaeus). Compounds of the present invention also have activity on members of the Classes Nematoda, Cestoda, Trematoda, and Acanthocephala including economically important members of the orders Strongylida, Ascaridida, Oxyurida, Rhabditida, Spirurida, and Enoplida such as but not limited to economically important agricultural pests (i.e. root knot nematodes in the genus *Meloidogyne*, lesion nematodes in the genus *Pratylenchus*, stubby root nematodes in the genus *Trichodorus*, etc.) and animal and human health pests (i.e. all economically important flukes, tapeworms, and roundworms, such as *Strongylus vulgaris* in horses, *Toxocara canis* in dogs, *Haemonchus contortus* in sheep, *Dirofilaria immitis* Leidy in dogs, *Anoplocephala perfoliata* in horses, *Fasciola hepatica* Linnaeus in ruminants, etc.).

Compounds of the invention show particularly high activity against pests in the order Lepidoptera (e.g., *Alabama argillacea* Hübner (cotton leaf worm), *Archips argyrospila* Walker (fruit tree leaf roller), *A. rosana* Linnaeus (European leaf roller) and other *Archips* species, *Chilo suppressalis* Walker (rice stem borer), *Cnaphalocrosis medinalis* Guenee (rice leaf roller), *Crambus caliginosellus* Clemens (corn root webworm), *Crambus teterrellus* Zincken (bluegrass webworm), *Cydia pomonella* Linnaeus (codling moth), *Earias insulana* Boisduval (spiny bollworm), *Earias vittella* Fabricius (spotted bollworm), *Helicoverpa armigera* Hübner (American bollworm), *Helicoverpa zea* Boddie (corn earworm), *Heliothis virescens* Fabricius (tobacco budworm), *Herpetogramma licarsisalis* Walker (sod webworm), *Lobesia botrana* Denis & Schiffermüller (grape berry moth), *Pectinophora gossypiella* Saunders (pink bollworm), *Phyllocnistis citrella* Stainton (citrus leafminer), *Pieris brassicae* Linnaeus (large white butterfly), *Pieris rapae* Linnaeus (small white butterfly), *Plutella xylostella* Linnaeus (diamondback moth), *Spodoptera exigua* Hübner (beet armyworm), *Spodoptera litura* Fabricius (tobacco cutworm, cluster caterpillar), *Spodoptera frugiperda* J. E. Smith (fall armyworm), *Trichoplusia ni* Hübner (cabbage looper) and *Tuta absoluta* Meyrick (tomato leafminer)). Compounds of the invention also have commercially significant activity on members from the order Homoptera including: *Acyrtosiphon pisum* Harris (pea aphid), *Aphis craccivora* Koch (cowpea aphid), *Aphis fabae* Scopoli (black bean aphid), *Aphis gossypii* Glover (cotton aphid, melon aphid), *Aphis pomi* De Geer (apple aphid), *Aphis spiraeicola* Patch (spirea aphid), *Aulacorthum solani* Kaltenbach (foxglove aphid), *Chaetosiphon fragaefolii* Cockerell (strawberry aphid), *Diuraphis noxia* Kurdjumov/Mordvilko (Russian wheat aphid), *Dysaphis plantaginea* Paasinen (rosy apple aphid), *Eriosoma lanigerum* Hausmann (woolly apple aphid),

Hyalopterus pruni Geoffroy (mealy plum aphid), *Lipaphis erysimi* Kalténbach (turnip aphid), *Metopolophium dirrhodum* Walker (cereal aphid), *Macrosipum euphorbiae* Thomas (potato aphid), *Myzus persicae* Sulzer (peach-potato aphid, green peach aphid), *Nasonovia ribisnigri* Mosley (lettuce aphid), *Pemphigus* spp. (root aphids and gall aphids),

5 *Rhopalosiphum maidis* Fitch (corn leaf aphid), *Rhopalosiphum padi* Linnaeus (bird cherry-oat aphid), *Schizaphis graminum* Rondani (greenbug), *Sitobion avenae* Fabricius (English grain aphid), *Therioaphis maculata* Buckton (spotted alfalfa aphid), *Toxoptera aurantii* Boyer de Fonscolombe (black citrus aphid), and *Toxoptera citricida* Kirkaldy (brown citrus aphid); *Adelges* spp. (adelgids); *Phylloxera devastatrix* Pergande (pecan phylloxera);

10 *Bemisia tabaci* Gennadius (tobacco whitefly, sweetpotato whitefly), *Bemisia argentifolii* Bellows & Perring (silverleaf whitefly), *Dialeurodes citri* Ashmead (citrus whitefly) and *Trialeurodes vaporariorum* Westwood (greenhouse whitefly); *Empoasca fabae* Harris (potato leafhopper), *Laodelphax striatellus* Fallen (smaller brown planthopper), *Macrolestes quadrilineatus* Forbes (aster leafhopper), *Nephotettix cincticeps* Uhler (green leafhopper),

15 *Nephotettix nigropictus* Stål (rice leafhopper), *Nilaparvata lugens* Stål (brown planthopper), *Peregrinus maidis* Ashmead (corn planthopper), *Sogatella furcifera* Horvath (white-backed planthopper), *Sogatodes orizicola* Muir (rice delphacid), *Typhlocyba pomaria* McAtee white apple leafhopper, *Erythroneoura* spp. (grape leafhoppers); *Magicalada septendecim* Linnaeus (periodical cicada); *Icerya purchasi* Maskell (cottony cushion scale),

20 *Quadraspidiolus perniciosus* Comstock (San Jose scale); *Planococcus citri* Risso (citrus mealybug); *Pseudococcus* spp. (other mealybug complex); *Cacopsylla pyricola* Foerster (pear psylla), *Trioza diospyri* Ashmead (persimmon psylla). These compounds also have activity on members from the order Hemiptera including: *Acrosternum hilare* Say (green stink bug), *Anasa tristis* De Geer (squash bug), *Blissus leucopterus leucopterus* Say (chinch bug),

25 *Corythuca gossypii* Fabricius (cotton lace bug), *Cyrtopeltis modesta* Distant (tomato bug), *Dysdercus suturellus* Herrich-Schäffer (cotton stainer), *Euchistus servus* Say (brown stink bug), *Euchistus variolarius* Palisot de Beauvois (one-spotted stink bug), *Graptostethus* spp. (complex of seed bugs), *Leptoglossus corculus* Say (leaf-footed pine seed bug), *Lygus lineolaris* Palisot de Beauvois (tarnished plant bug), *Nezara viridula* Linnaeus (southern green stink bug), *Oebalus pugnax* Fabricius (rice stink bug), *Oncopeltus fasciatus* Dallas (large milkweed bug), *Pseudatomoscelis seriatus* Reuter (cotton fleahopper). Other insect orders controlled by compounds of the invention include Thysanoptera (e.g., *Frankliniella occidentalis* Pergande (western flower thrip), *Scirtothrips citri* Moulton (citrus thrip), *Sericothrips variabilis* Beach (soybean thrip), and *Thrips tabaci* Lindeman (onion thrip); and

35 the order Coleoptera (e.g., *Leptinotarsa decemlineata* Say (Colorado potato beetle), *Epilachna varivestis* Mulsant (Mexican bean beetle) and wireworms of the genera *Agriotes*, *Athous* or *Limonius*).

Compounds of this invention can also be mixed with one or more other biologically active compounds or agents including insecticides, fungicides, nematocides, bactericides, acaricides, growth regulators such as rooting stimulants, chemosterilants, semiochemicals, repellents, attractants, pheromones, feeding stimulants, other biologically active compounds or entomopathogenic bacteria, virus or fungi to form a multi-component pesticide giving an even broader spectrum of agronomic and non-agronomic utility. Thus the present invention also pertains to a composition comprising a biologically effective amount of a compound of Formula 1 and an effective amount of at least one additional biologically active compound or agent and can further comprise at least one of a surfactant, a solid diluent or a liquid diluent. Examples of such biologically active compounds or agents with which compounds of this invention can be formulated are: insecticides such as abamectin, acephate, acetamiprid, amidoflumet, avermectin, azadirachtin, azinphos-methyl, bifenthrin, binfenazate, buprofezin, carbofuran, chlorfenapyr, chlorfluazuron, chlorpyrifos, chlorpyrifos-methyl, chromafenozide, clothianidin, cyfluthrin, beta-cyfluthrin, cyhalothrin, lambda-cyhalothrin, cypermethrin, cyromazine, deltamethrin, diafenthiuron, diazinon, diflubenzuron, dimethoate, diofenolan, emamectin, endosulfan, esfenvalerate, ethiprole, fenothicarb, fenoxycarb, fenpropathrin, fenvalerate, fipronil, flonicamid, flucythrinate, tau-fluvalinate, flufennerim, flufenoxuron, fonophos, halofenozide, hexaflumuron, imidacloprid, indoxacarb, isofenphos, lufenuron, malathion, metaldehyde, methamidophos, methidathion, methomyl, methoprene, methoxychlor, monocrotophos, methoxyfenozide, nithiazin, novaluron, noviflumuron, oxamyl, parathion, parathion-methyl, permethrin, phorate, phosalone, phosmet, phosphamidon, pirimicarb, profenofos, pymetrozine, pyridalyl, pyriproxyfen, rotanone, spinosad, spiromesifin, sulprofos, tebufenozide, teflubenzuron, tefluthrin, terbufos, tetrachlorvinphos, thiacloprid, thiamethoxam, thiodicarb, thiosultap-sodium, tralomethrin, trichlorfon and triflumuron; fungicides such as acibenzolar, azoxystrobin, benomyl, blasticidin-S, Bordeaux mixture (tribasic copper sulfate), bromuconazole, carpropamid, captafol, captan, carbendazim, chloroneb, chlorothalonil, copper oxychloride, copper salts, cyflufenamid, cymoxanil, cyproconazole, cyprodinil, (S)-3,5-dichloro-N-(3-chloro-1-ethyl-1-methyl-2-oxopropyl)-4-methylbenzamide (RH 7281), diclocymet (S-2900), diclomezine, dicloran, difenoconazole, (S)-3,5-dihydro-5-methyl-2-(methylthio)-5-phenyl-3-(phenylamino)-4H-imidazol-4-one (RP 407213), dimethomorph, dimoxystrobin, diniconazole, diniconazole-M, dodine, edifenphos, epoxiconazole, famoxadone, fenamidone, fenarimol, fenbuconazole, fencaramid (SZX0722), fenpiclonil, fenpropidin, fenpropimorph, fentin acetate, fentin hydroxide, fluazinam, fludioxonil, flumetover (RPA 403397), flumori/flumorlin (SYP-L190), fluoxastrobin (HEC 5725), fluquinconazole, flusilazole, flutolanil, flutriafol, folpet, fosetyl-aluminum, furalaxyl, furametapyr (S-82658), hexaconazole, ipconazole, iprobenfos, iprodione, isoprothiolane, kasugamycin, kresoxim-methyl, mancozeb, maneb, mefenoxam, mepronil, metalaxyl,

metconazole, metominostrobin/fenominostrobin (SSF-126), metrafenone (AC375839), myclobutanil, neo-asozin (ferric methanearsonate), nicobifen (BAS 510), orysastrobin, oxadixyl, penconazole, pencycuron, probenazole, prochloraz, propamocarb, propiconazole, proquinazid (DPX-KQ926), prothioconazole (JAU 6476), pyrifenoxy, pyraclostrobin, 5 pyrimethanil, pyroquilon, quinoxifen, spiroxamine, sulfur, tebuconazole, tetraconazole, thiabendazole, thifluzamide, thiophanate-methyl, thiram, tiadinil, triadimefon, triadimenol, tricyclazole, trifloxystrobin, triticonazole, validamycin and vinclozolin; nematocides such as aldicarb, oxamyl and fenamiphos; bactericides such as streptomycin; acaricides such as amitraz, chinomethionat, chlorobenzilate, cyhexatin, dicofol, dinoclor, etoxazole, 10 fenazaquin, fenbutatin oxide, fenpropathrin, fenpyroximate, hexythiazox, propargite, pyridaben and tebufenpyrad; and biological agents such as *Bacillus thuringiensis* including ssp. *aizawai* and *kurstaki*, *Bacillus thuringiensis* delta endotoxin, baculovirus, and entomopathogenic bacteria, virus and fungi. Compounds of this invention and compositions thereof can be applied to plants genetically transformed to express proteins toxic to 15 invertebrate pests (such as *Bacillus thuringiensis* toxin). The effect of the exogenously applied invertebrate pest control compounds of this invention may be synergistic with the expressed toxin proteins.

A general reference for these agricultural protectants is *The Pesticide Manual, 12th Edition*, C. D. S. Tomlin, Ed., British Crop Protection Council, Farnham, Surrey, U.K., 20 2000.

One embodiment of insecticides and acaricides for mixing with compounds of this invention include pyrethroids such as acetamiprid, cypermethrin, cyhalothrin, cyfluthrin, beta-cyfluthrin, esfenvalerate, fenvalerate and tralomethrin; carbamates such as fenothicarb, methomyl, oxamyl and thiodicarb; neonicotinoids such as clothianidin, imidacloprid and 25 thiacloprid; neuronal sodium channel blockers such as indoxacarb; insecticidal macrocyclic lactones such as spinosad, abamectin, avermectin and emamectin; γ -aminobutyric acid (GABA) antagonists such as endosulfan, ethiprole and fipronil; insecticidal ureas such as flufenoxuron and triflumuron; juvenile hormone mimics such as diofenolan and pyriproxyfen; pymetrozine; and amitraz. One embodiment of biological agents for mixing 30 with compounds of this invention include *Bacillus thuringiensis* and *Bacillus thuringiensis* delta endotoxin as well as naturally occurring and genetically modified viral insecticides including members of the family Baculoviridae as well as entomophagous fungi.

Another embodiment of mixtures include a mixture of a compound of this invention with acetamiprid; a mixture of a compound of this invention with cyhalothrin; a mixture of a 35 compound of this invention with beta-cyfluthrin; a mixture of a compound of this invention with esfenvalerate; a mixture of a compound of this invention with methomyl; a mixture of a compound of this invention with imidacloprid; a mixture of a compound of this invention with thiacloprid; a mixture of a compound of this invention with indoxacarb; a mixture of a

compound of this invention with abamectin; a mixture of a compound of this invention with endosulfan; a mixture of a compound of this invention with ethiprole; a mixture of a compound of this invention with fipronil; a mixture of a compound of this invention with flufenoxuron; a mixture of a compound of this invention with pyriproxyfen; a mixture of a compound of this invention with pymetrozine; a mixture of a compound of this invention with amitraz; a mixture of a compound of this invention with *Bacillus thuringiensis* and a mixture of a compound of this invention with *Bacillus thuringiensis* delta endotoxin.

In certain instances, combinations with other invertebrate pest control compounds or agents having a similar spectrum of control but a different mode of action will be particularly advantageous for resistance management. Thus, compositions of the present invention can further comprise a biologically effective amount of at least one additional invertebrate pest control compound or agent having a similar spectrum of control but a different mode of action. Contacting a plant genetically modified to express a plant protection compound (e.g., protein) or the locus of the plant with a biologically effective amount of a compound of invention can also provide a broader spectrum of plant protection and be advantageous for resistance management.

Invertebrate pests are controlled in agronomic and nonagronomic applications by applying one or more of the compounds of this invention, in an effective amount, to the environment of the pests including the agronomic and/or nonagronomic locus of infestation, to the area to be protected, or directly on the pests to be controlled. Thus, the present invention further comprises a method for the control of invertebrates in agronomic and/or nonagronomic applications, comprising contacting the invertebrates or their environment with a biologically effective amount of one or more of the compounds of the invention, or with a composition comprising at least one such compound or a composition comprising at least one such compound and an effective amount of at least one additional biologically active compound or agent. Examples of suitable compositions comprising a compound of the invention and an effective amount of at least one additional biologically active compound or agent include granular compositions wherein the additional biologically active compound is present on the same granule as the compound of the invention or on granules separate from those of the compound of this invention.

One embodiment of a method of contact is by spraying. Alternatively, a granular composition comprising a compound of the invention can be applied to the plant foliage or the soil. Compounds of this invention can also be effectively delivered through plant uptake by contacting the plant with a composition comprising a compound of this invention applied as a soil drench of a liquid formulation, a granular formulation to the soil, a nursery box treatment or a dip of transplants. Of note is a composition of the present invention applied as a soil drench of a liquid formulation (and a method wherein a plant is contacted with the composition of the present invention applied as a soil drench of a liquid formulation.

Compounds can also be effective by topical application of a composition comprising a compound of this invention to the locus of infestation. Other methods of contact include application of a compound or a composition of the invention by direct and residual sprays, aerial sprays, gels, seed coatings, microencapsulations, systemic uptake, baits, ear tags, boluses, foggers, fumigants, aerosols, dusts and many others. The compounds of this invention can also be impregnated into materials for fabricating invertebrate control devices (e.g., insect netting). Seed coatings can be applied to all types of seeds, including those from which plants genetically transformed to express specialized traits will germinate. Representative examples include those expressing proteins toxic to invertebrate pests, such as *Bacillus thuringiensis* toxin or those expressing herbicide resistance, such as "Roundup Ready" seed.

The compounds of this invention can be incorporated into a bait composition that is consumed by an invertebrate pest or used within a device such as a trap, a bait station, and the like. Such a bait composition can be in the form of granules which comprise (a) an active ingredient, namely a compound of Formula 1, an N-oxide, or agronomic or nonagronomic suitable salt thereof, (b) one or more food materials, optionally (c) an attractant, and optionally (d) one or more humectants. Granules or bait compositions which comprise between about 0.001–5% active ingredient; about 40–99% food material and/or attractant; and optionally about 0.05–10% humectants; can be effective in controlling soil invertebrate pests at very low application rates, particularly at doses of active ingredient that are lethal by ingestion rather than by direct contact. Some food materials can function both as a food source and as an attractant. Food materials include carbohydrates, proteins and lipids. Examples of food materials include vegetable flour, sugar, starches, defatted corn grits, animal fat, vegetable oil, such as soybean oil and/or corn oil, yeast extracts and milk solids. Examples of attractants include odorants and flavorants, such as fruit or plant extracts, perfume, or other animal or plant components, pheromones, or other agents known to attract a target invertebrate pest. Examples of humectants, i.e. moisture retaining agents, include glycols and other polyols, glycerine and sorbitol. Of note is a bait composition (and a method utilizing such a bait composition) used to control an invertebrate pest including individually or in combinations ants, termites, and cockroaches. A device for controlling an invertebrate pest can comprise the present bait composition and a housing adapted to receive the bait composition, wherein the housing has at least one opening sized to permit the invertebrate pest to pass through the opening so the invertebrate pest can gain access to the bait composition from a location outside the housing, and wherein the housing is further adapted to be placed in or near a locus of potential or known activity for the invertebrate pest.

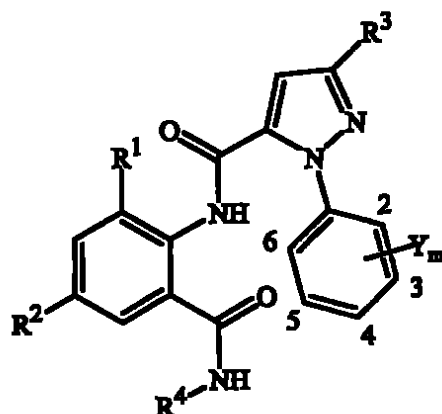
The compounds of this invention can be applied in their pure state, but most often application will be of a formulation comprising one or more compounds with suitable

carriers, diluents, and surfactants and possibly in combination with a food material depending on the contemplated end use. One embodiment of a method of application involves spraying a water dispersion or refined oil solution of the compounds. Combinations with spray oils, spray oil concentrations, spreader stickers, adjuvants, other
5 solvents, and synergists such as piperonyl butoxide can enhance compound efficacy. For nonagronomic uses such sprays can be applied from spray containers such as a can, a bottle or other container, either by means of a pump or by releasing it from a pressurized container, e.g. a pressurized aerosol spray can. Such spray compositions can take various forms which can include sprays, mists, foams, fumes or fog. Such spray compositions thus can further
10 comprise a carrier which can include a propellant, a foaming agent, or water, as the case may be. Of note is a spray composition comprising a compound or composition of the present invention and a carrier. One embodiment of such a spray composition comprises a compound or composition of the present invention and a propellant. Representative propellants include, but are not limited to, methane, ethane, propane, isopropane, butane,
15 isobutene, butane, pentane, isopentane, neopentane, pentene, a hydrofluorocarbon, a chlorofluorocarbon, dimethyl ether, and mixtures of the foregoing. Of note is a spray composition (and a method utilizing such a spray composition dispensed from a spray container) used to control an invertebrate pest including individually or in combinations mosquitoes, black flies, stable flies, deer flies, horse flies, wasps, yellow jackets, hornets,
20 ticks, spiders, ants, gnats, and the like.

The rate of application required for effective control (i.e. "biologically effective amount") will depend on such factors as the species of invertebrate to be controlled, the pest's life cycle, life stage, its size, location, time of year, host crop or animal, feeding behavior, mating behavior, ambient moisture, temperature, and the like. Under normal
25 circumstances, application rates of about 0.01 to 2 kg of active ingredient per hectare are sufficient to control pests in agronomic ecosystems, but as little as 0.0001 kg/hectare may be sufficient or as much as 8 kg/hectare may be required. For nonagronomic applications, effective use rates will range from about 1.0 to 50 mg/square meter but as little as 0.1 mg/square meter may be sufficient or as much as 150 mg/square meter may be required.
30 One skilled in the art can easily determine the biologically effective amount necessary for the desired level of invertebrate pest control.

The following TESTS demonstrate the control efficacy of compounds of this invention on specific pests. "Control efficacy" represents inhibition of invertebrate pest development (including mortality) that causes significantly reduced feeding. The pest control protection
35 afforded by the compounds is not limited, however, to these species. See Index Table A for compound descriptions. The following abbreviations are used in the Index Tables which follow: *i* is iso, Me is methyl, Pr is propyl, *i*-Pr is isopropyl, and CN is cyano. The

abbreviation "Ex." stands for "Example" and is followed by a number indicating in which example the compound is prepared.

INDEX TABLE A

Compound	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y _m	m.p. (°C)
1(Ex. 1)	Me	CN	Br	<i>i</i> -Pr	2-Cl	145-149
2(Ex. 2)	Me	CN	Br	Me	2-Cl	242-243
3(Ex. 3)	Cl	Cl	Br	Me	2-Cl	209-210
4	Me	Br	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2-F	232-233
5	Me	Br	CF ₃	<i>i</i> -Bu	2-Cl	260-260
6	Br	Br	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2-Cl	233-234
7	Me	Br	Br	<i>i</i> -Bu	2-Cl	239-241
8	Me	Br	Br	Me	2-Cl	150-152
9	Me	Br	Br	Et	2-Cl	223-225
10	Me	Br	Br	<i>i</i> -Pr	2-Cl	197-198
11	Me	Br	Br	propargyl	2-Cl	187-188
12	Me	Br	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Cl	230-233
13	Me	Br	CF ₃	<i>i</i> -Bu	2,6-di-Cl	250-250
14	Me	Br	CF ₃	Me	2,6-di-Cl	228-230
15	Me	Br	CF ₃	propargyl	2,6-di-Cl	228-230
16	Cl	Cl	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2-Cl	223-224
17	Me	Br	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Cl	250-250
18	Cl	Br	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Cl	251-253
19	Cl	Cl	CF ₃	Me	2-Cl	232-233
20	Cl	Cl	CF ₃	Et	2-Cl	247-248
21	Cl	Cl	CF ₃	<i>i</i> -Bu	2-Cl	223-224
22	Cl	Cl	CF ₃	propargyl	2-Cl	229-231
23	Me	Cl	Cl	<i>i</i> -Pr	2-Cl	180-181
24	Me	Br	Br	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Cl	238-239
25	Me	Cl	Br	Me	2-Cl, 4-F	250-251

<u>Compound</u>	<u>R¹</u>	<u>R²</u>	<u>R³</u>	<u>R⁴</u>	<u>Y_m</u>	<u>m.p. (°C)</u>
26	Me	Cl	Br	H	2-Cl, 4-F	229-229
27	Me	Cl	Br	<i>i</i> -Pr	2-Cl, 4-F	189-190
28	Me	Cl	Br	<i>t</i> -Bu	2-Cl, 4-F	247-249
29	Me	Cl	OCF ₂ H	<i>i</i> -Pr	2-Cl	177-179
30	Me	Cl	OCH ₂ CF ₃	Et	2-Cl	184-186
31	Me	Cl	OCH ₂ CF ₃	<i>i</i> -Pr	2-Cl	196-198
32	Me	Br	OCH ₂ CF ₃	Me	2-Cl	220-223
33	Me	CN	Br	Me	2,6-di-Cl	201-202
34	Me	CN	Br	H	2,6-di-Cl	250-250
35	Me	CN	CF ₃	Me	2,6-di-Cl	215-216
36	Cl	Cl	CF ₃	Me	2,6-di-Me	245-247
37	Cl	Cl	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Me	244-245
38	Me	CN	CF ₃	Me	2,6-di-Me	243-243
39	Me	CN	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Me	217-218
40	Me	Cl	CF ₃	Me	2,6-di-Me	242-243
41	Me	Cl	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Me	240-241
42	Cl	CN	CF ₃	Me	2-Cl	234-235
43	Cl	CN	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2-Cl	149-150
44	Br	CN	Br	Me	2-Cl	189-190
45	Br	CN	Br	<i>i</i> -Pr	2-Cl	162-163
46	Cl	CN	Br	Me	2-Cl	172-173
47	Cl	CN	Br	<i>i</i> -Pr	2-Cl	148-149
48	Cl	CN	Br	H	2-Cl	152-154
49	Br	Br	Br	Me	2-Cl	227-228
50	Br	CN	CF ₃	Me	2,6-di-Cl	210-212
51	Br	Br	Br	CH ₂ CN	2-Cl	252-253
52	Br	CN	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Cl	250-250
53	Br	CN	Br	Me	2-F	215-216
54	Br	CN	Br	<i>i</i> -Pr	2-F	257-258
55	Br	CN	Br	H	2-F	250-250
56	Br	CN	Br	CH ₂ CN	2-F	250-250
57	Cl	Cl	CF ₃	Me	2,6-di-Cl	239-243
58	Cl	Cl	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Cl	242-244
59	Cl	Cl	CF ₃	H	2,6-di-Cl	192-194
60	Cl	Cl	Br	Me	2-F	240-241
61	Cl	Cl	Br	<i>i</i> -Pr	2-F	250-250
62	Cl	CN	Br	Me	2-F	205-207

Compound	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y _m	m.p. (°C)
63	Cl	CN	Br	<i>i</i> -Pr	2-F	250-250
64	Cl	CN	Br	H	2-F	250-250
65	Br	Br	Br	<i>i</i> -Pr	2-Cl	198-199
66	Br	Br	Br	H	2-Cl	248-249
67	Me	CN	Br	H	2-Cl	156-157
68	Me	CN	Br	Me	2-F	210-211
69	Me	CN	Br	<i>i</i> -Pr	2-F	247-248
70	Br	Br	Br	propargyl	2-Cl	220-221
71	Me	CN	Br	H	2-F	239-240
72	Me	CN	Br	propargyl	2-F	232-234
73	Cl	CN	CF ₃	Me	2,6-di-Cl	267-269
74	Cl	CN	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Cl	278-279
75	Cl	CN	CF ₃	H	2,6-di-Cl	195-198
76	Cl	CN	CF ₃	propargyl	2,6-di-Cl	202-204
77	Cl	CN	CF ₃	CH ₂ CN	2,6-di-Cl	148-150
78	I	CN	Br	Me	2-Cl	100-101
79	Br	Br	Br	CH(CH ₃)CH ₂ SMc	2-Cl	165-166
80	Cl	Cl	Br	CH ₂ CN	2-Cl	158-159
81	Cl	Cl	Br	CH ₂ CN	2-Cl	183-184
82	Me	Cl	Br	CH ₂ CN	2-Cl	112-114
83	Me	Cl	Br	Me	2-Cl	162-163
84	Cl	Cl	Cl	Me	2-Cl	231-232
85	Me	CN	Cl	Me	2-Cl	222-223
86	Me	CN	CF ₃	Me	2-Cl	233-234
87	Me	CN	CF ₃	<i>t</i> -Bu	2-Cl	250-250
88	Cl	Cl	Cl	CH ₂ CN	2-Cl	222-223
89	Me	CN	CF ₃	H	2-Cl	143-144
90	Me	CN	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2-Cl	254-255
91	Me	CN	Br	Me	2,4,6-tri-Cl	253-254
92	Me	CN	Br	H	2,4,6-tri-Cl	251-253
93	Cl	Cl	Br	Me	2,4,6-tri-Cl	163-164
94	Cl	Cl	Br	Me	2,4-di-Cl	258-259
95	Me	CN	Br	<i>i</i> -Pr	2,4-di-Cl	250-250
96	Me	CN	Br	Me	2,4-di-Cl	259-269
97	Me	CN	Br	H	2,4-di-Cl	228-229
98	Me	CN	Br	<i>i</i> -Pr	2,4,6-tri-Cl	168-169
99	Cl	Cl	Br	<i>i</i> -Pr	2,4-di-Cl	251-252

<u>Compound</u>	<u>R¹</u>	<u>R²</u>	<u>R³</u>	<u>R⁴</u>	<u>X_m</u>	<u>mp. (°C)</u>
100	Cl	Cl	Br	H	2,4-di-Cl	168-169
101	Me	CN	Br	t-Bu	2-Cl	250-250
102	Me	CN	Br	i-Pr	2-Cl, 4-F	250-250
103	Cl	Cl	Br	i-Pr	2-Cl, 4-F	192-193
104	Me	CN	Br	Me	2-Cl, 4-F	237-238
105	Cl	Cl	Br	Me	2-Cl, 4-F	234-235
106	Me	CN	Br	H	2-Cl, 4-F	250-250
107	Cl	Cl	Br	H	2-Cl, 4-F	244-245
108	Me	CN	Cl	i-Pr	2-Cl	146-147
109	Me	CN	Cl	H	2-Cl	167-168
110	Me	CN	Cl	i-Pr	2-Cl, 4-F	250-250
111	Me	CN	Cl	Me	2,6-di-Cl, 4-Me	247-248
112	Me	CN	Cl	i-Pr	2,6-di-Cl, 4-Me	243-244
113	Me	CN	Cl	Me	2,4-di-Cl, 6-Me	249-250
114	Me	CN	Cl	i-Pr	2,4-di-Cl, 6-Me	234-235
115	Cl	Cl	Cl	Me	2-Cl, 4-F	220-221
116	Me	CN	CF ₃	Me	2,4,6-tri-Cl	258-259
117	Me	CN	CF ₃	i-Pr	2,4,6-tri-Cl	253-254
118	Me	CN	CF ₃	H	2,4,6-tri-Cl	235-236
119	Cl	Cl	CF ₃	Me	2,4,6-tri-Cl	218-219
120	Cl	Cl	CF ₃	i-Pr	2,4,6-tri-Cl	196-197
121	Cl	Cl	CF ₃	H	2,4,6-tri-Cl	238-239
122	Me	CN	Cl	Me	2,4,6-tri-Cl	248-249
123	Me	CN	Cl	i-Pr	2,4,6-tri-Cl	220-221
124	Cl	Cl	Cl	Me	2,4,6-tri-Cl	156-158
125	Cl	Cl	Cl	i-Pr	2,4,6-tri-Cl	148-149
126	Me	CN	Cl	Me	2,6-di-Cl	216-217
127	Me	CN	Cl	i-Pr	2,6-di-Cl	229-230
128	Cl	Cl	Cl	H	2,4,6-tri-Cl	242-243
129	Cl	Cl	Cl	i-Pr	2-Cl, 4-F	194-195
130	Cl	Cl	Cl	H	2-Cl, 4-F	127-128
131	Me	CN	Cl	H	2-Cl, 4-F	155-156
132	Me	CN	Cl	Me	2-Cl, 4-F	125-156

BIOLOGICAL EXAMPLES OF THE INVENTION**TEST A**

For evaluating control of diamondback moth (*Plutella xylostella*) the test unit consisted of a small open container with a 12–14-day-old radish plant inside. This was pre-infested with 10–15 neonate larvae on a piece of insect diet by use of a core sampler to remove a plug from a sheet of hardened insect diet having many larvae growing on it and transfer the plug containing larvae and diet to the test unit. The larvae moved onto the test plant as the diet plug dried out.

Test compounds were formulated using a solution containing 10% acetone, 90% water and 300 ppm X-77™ Spreader Lo-Foam Formula non-ionic surfactant containing alkylaryl polyoxyethylene, free fatty acids, glycols and isopropanol (Loveland Industries, Inc. Greeley, Colorado, USA). The formulated compounds were applied in 1 mL of liquid through a SUJ2 atomizer nozzle with 1/8 JJ custom body (Spraying Systems Co. Wheaton, Illinois, USA) positioned 1.27 cm (0.5 inches) above the top of each test unit. All experimental compounds in these tests were sprayed at 50 ppm replicated three times. After spraying of the formulated test compound, each test unit was allowed to dry for 1 hour and then a black, screened cap was placed on top. The test units were held for 6 days in a growth chamber at 25 °C and 70% relative humidity. Plant feeding damage was then visually assessed based on foliage consumed.

Of the compounds tested, the following provided very good to excellent levels of plant protection (20% or less feeding damage): 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102 and 103.

TEST B

For evaluating control of fall armyworm (*Spodoptera frugiperda*) the test unit consisted of a small open container with a 4–5-day-old corn (maize) plant inside. This was pre-infested (using a core sampler) with 10–15 1-day-old larvae on a piece of insect diet.

Test compounds were formulated and sprayed at 50 ppm as described for Test A. The applications were replicated three times. After spraying, the test units were maintained in a growth chamber and then visually rated as described for Test A.

Of the compounds tested, the following provided excellent levels of plant protection (20% or less feeding damage): 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 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, 51, 52, 53, 54, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 74, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102,

103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 113, 114, 115, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131 and 132.

TEST C

For evaluating control of green peach aphid (*Myzus persicae*) through contact and/or systemic means, the test unit consisted of a small open container with a 12–15-day-old radish plant inside. This was pre-infested by placing on a leaf of the test plant 30–40 aphids on a piece of leaf excised from a culture plant (cut-leaf method). The larvae moved onto the test plant as the leaf piece desiccated. After pre-infestation, the soil of the test unit was covered with a layer of sand.

Test compounds were formulated using a solution containing 10% acetone, 90% water and 300 ppm X-77™ Spreader Lo-Foam Formula non-ionic surfactant containing alkylaryl polyoxyethylene, free fatty acids, glycols and isopropanol (Loveland Industries, Inc.). The formulated compounds were applied in 1 mL of liquid through a SUJ2 atomizer nozzle with 1/8 JJ custom body (Spraying Systems Co.) positioned 1.27 cm (0.5 inches) above the top of each test unit. All experimental compounds in this screen were sprayed at 250 ppm, replicated three times. After spraying of the formulated test compound, each test unit was allowed to dry for 1 hour and then a black, screened cap was placed on top. The test units were held for 6 days in a growth chamber at 19–21 °C and 50–70% relative humidity. Each test unit was then visually assessed for insect mortality.

Of the compounds tested, the following resulted in at least 80% mortality: 26, 33, 34, 35, 45, 48, 49, 50, 53, 57, 59, 67, 71, 75, 77, 79, 81, 102, 106, 107, 109, 110, 118, 127, 130 and 131.

TEST D

For evaluating control of potato leafhopper (*Empoasca fabae* Harris) through contact and/or systemic means, the test unit consisted of a small open container with a 5–6 day old Longio bean plant (primary leaves emerged) inside. White sand was added to the top of the soil and one of the primary leaves was excised prior to application. Test compounds were formulated and sprayed at 250 ppm and replicated three times as described for Test C. After spraying, the test units were allowed to dry for 1 hour before they were post-infested with 5 potato leafhoppers (18 to 21 day old adults). A black, screened cap was placed on the top of the cylinder. The test units were held for 6 days in a growth chamber at 19–21 °C and 50–70% relative humidity. Each test unit was then visually assessed for insect mortality. Of the compounds tested, the following resulted in at least 80% mortality: 11, 12, 19, 20, 34, 55, 59, 67, 75, 77, 79, 81, 83, 85, 87, 88, 105, 106, 107, 109, 118, 120, 121, 130, 131 and 132.

TEST E

For evaluating control of cotton melon aphid (*Aphis gossypii*) through contact and/or systemic means, the test unit consisted of a small open container with a 6–7-day-old cotton plant inside. This was pre-infested with 30–40 insects on a piece of leaf according to the cut-leaf method described for Test C, and the soil of the test unit was covered with a layer of sand. Test compounds were formulated and sprayed at 250 ppm as described for Test D. The applications were replicated three times. After spraying, the test units were maintained in a growth chamber and then visually rated as described for Test D.

Of the compounds tested, the following resulted in at least 80% mortality: 49, 67, 81, 102, 105, 106, 107, 109, 130, 131 and 132.

TEST F

For evaluating control of corn planthopper (*Peregrinus maidis*) through contact and/or systemic means, the test unit consisted of a small open container with a 3–4 day old corn (maize) plant (spike) inside. White sand was added to the top of the soil prior to application. Test compounds were formulated and sprayed at 250 ppm and replicated three times as described for Test C. After spraying, the test units were allowed to dry for 1 hour before they were post-infested with 10–20 corn planthoppers (18- to 20-day old nymphs) by sprinkling them onto the sand with a salt shaker. A black, screened cap was placed on the top of the cylinder. The test units were held for 6 days in a growth chamber at 19–21 °C and 50–70% relative humidity. Each test unit was then visually assessed for insect mortality.

Of the compounds tested, the following resulted in at least 80% mortality: 67.

TEST G

For evaluating control of silverleaf whitefly (*Bemisia tabaci*), the test unit consisted of a 14–21-day-old cotton plant grown in Redi-earth® media (Scotts Co.) with at least two true leaves infested with 2nd and 3rd instar nymphs on the underside of the leaves.

Test compounds were formulated in no more than 2 mL of acetone and then diluted with water to 25–30 mL. The formulated compounds were applied using a flat fan air-assisted nozzle (Spraying Systems 122440) at 10 psi (69 kPa). Plants were sprayed to run-off on a turntable sprayer. All experimental compounds in this screen were sprayed at 250 ppm and replicated three times. After spraying of the test compound, the test units were held for 6 days in a growth chamber at 50–60% relative humidity and 28 °C daytime and 24 °C nighttime temperature. Then the leaves were removed and the dead and live nymphs were counted to calculate percent mortality.

Of the compounds tested, the following resulted in at least 80% mortality: 57, 101, 102, 110 and 127.

Test H

For evaluating foliar control of tobacco budworm (*Heliothis virescens*), cotton plants were grown in Metromix potting soil in 10-cm pots in aluminum trays. When the plants

reached test size (28 days, 3-4 full leaves) the plants were treated with solution of test compounds.

Test compounds were formulated in 2.0 mL of acetone and then diluted with a water/Ortho X-77™ solution to provide 50 mL of 50 ppm stock solution. Then serial dilutions were made at rates ranging from 10 ppm down to 0.01 ppm.

The treatment solutions were applied to the plants to run off with an air atomizer sprayer. Plants were allowed to dry for 2 hours, and then treated leaves were excised and placed into each cell of a 24-cell tray. One third-instar tobacco budworm larva was introduced into each cell. Each treatment was setup in a separate tray with a total of 24 larvae. The test units were placed on trays and put in a growth chamber at 26 °C and 50% relative humidity for 4 days. Each test units was then visually assessed for larval mortality.

Of the compounds tested, the following compounds provided at least 80% mortality at 10 ppm or lower rates: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 19, 23, 24, 25, 27, 45, 46, 47, 49, 51, 54, 65 and 70.

Test I

For evaluating foliar control of cabbage looper (*Trichoplusia ni*), cotton plants were grown in Metromix potting soil in 10-cm pots in aluminum trays. When the plants reached test size (28 days, 3-4 full leaves) the plants were treated with the test compounds.

Test compounds were formulated and sprayed on test plants as described for Test H. After drying for 2 hours, the treated leaves were excised and infested with 24 third-instar cabbage looper larvae as described in Test H. The test units were placed on trays and put in a growth chamber at 26 °C and 50% relative humidity for 4 days. Each test unit was then visually assessed for larval mortality.

Of the compounds tested, the following compounds provided at least 80% mortality at 10 ppm or lower rates: 1, 2, 3, 4, 5, 9, 23, 24, 44, 45, 46, 47, 49, 51, 54, 65 and 70.

Test J

For evaluating foliar control of beet armyworm (*Spodoptera exigua*), soybean plants were grown in sassafras soil in 10-cm pots in aluminum trays. When the plants reached test size (21 days, 3 full trifoliate) the plants were treated with the test compounds.

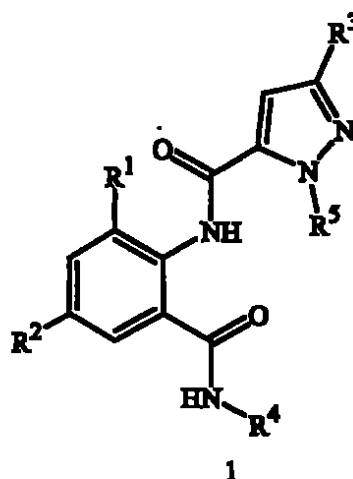
Test compounds were formulated and sprayed on test plants as described for Test H. After drying for 2 hours, the treated leaves were excised and infested with 24 instar beet armyworm larvae as described in Test H. The test units were placed on trays and put in a growth chamber at 26 °C, 50% and relative humidity for 4 days. Each test unit was then visually assessed for larval mortality.

Of the compounds tested, the following compounds provided at least 80% mortality at 10 ppm or lower rates: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 16, 19, 23, 24, 25, 26, 27, 31, 33, 35, 44, 45, 46, 47, 49, 51, 65 and 70.

CLAIMS

What is claimed is:

1. A compound of Formula 1, an *N*-oxide or a salt thereof



wherein

R^1 is Me, Cl, Br or I;

R^2 is Cl, Br, I or -CN;

R^3 is Cl, Br, CF_3 , OCH_2CF_3 or OCF_2H ;

R^4 is H; or C_1-C_4 alkyl, C_2-C_4 alkenyl or C_2-C_4 alkynyl, each optionally substituted with CN or SMe; and

R^5 is phenyl substituted with 1 to 3 substituents selected from the group consisting of F, Cl, Br and Me.

2. The compound of Claim 1 wherein

R^2 is Cl;

R^3 is Cl, Br or CF_3 ;

R^4 is Me, Et, *i*-Pr or *t*-Bu; and

R^5 is 2-chlorophenyl, 2-fluorophenyl, 2-bromophenyl, 2,4-dichlorophenyl, 2-chloro-4-fluorophenyl, 2,6-dichlorophenyl, 2,6-difluorophenyl or 2,4,6-trichlorophenyl.

3. The compound of Claim 1 wherein:

R^2 is CN;

R^3 is Cl, Br or CF_3 ;

R^4 is Me, Et, *i*-Pr or *t*-Bu; and

R^5 is 2-chlorophenyl, 2-fluorophenyl, 2-bromophenyl, 2,4-dichlorophenyl, 2-chloro-4-fluorophenyl, 2,6-dichlorophenyl, 2,6-difluorophenyl or 2,4,6-trichlorophenyl.

4. A composition for controlling an invertebrate pest comprising a biologically effective amount of a compound of Claim 1 and at least one additional component

selected from the group consisting of a surfactant, a solid diluent and a liquid diluent, said composition optionally further comprising an effective amount of at least one additional biologically active compound or agent.

5. A composition of Claim 4 wherein at least one additional biologically active compound or agent is selected from insecticides of the group consisting of pyrethroids, carbamates, neonicotinoids, neuronal sodium channel blockers, insecticidal macrocyclic lactones, γ -aminobutyric acid antagonists, insecticidal ureas, juvenile hormone mimics, members of *Bacillus thuringiensis*, *Bacillus thuringiensis* delta endotoxin, and naturally occurring or genetically modified viral insecticides.

6. The composition of Claim 4 wherein the at least one additional biologically active compound or agent is selected from the group consisting of abamectin, acephate, acetamiprid, acetoprole, amidoflume, avermectin, azadirachtin, azinphos-methyl, bifenthrin, bifentazate, bistrifluron, buprofezin, carbofuran, chlorfenapyr, chlorfluazuron, chlorpyrifos, chlorpyrifos-methyl, chromafenozide, clothianidin, cyfluthrin, beta-cyfluthrin, cyhalothrin, lambda-cyhalothrin, cypermethrin, cyromazine, deltamethrin, diafenthiuron, diazinon, diflubenzuron, dimethoate, dinotefuran, diofenolan, emamectin, endosulfan, esfenvalerate, ethiprole, fenothicarb, fenoxycarb, fenpropathrin, fenvalerate, fipronil, flonicamid, flucythrinate, tau-fluvalinate, flufenimer, flufenoxuron, gamma-chalothrin, halofenozide, hexaflumuron, imidacloprid, indoxacarb, isofenphos, lufenuron, malathion, metaldehyde, methamidophos, methidathion, methomyl, methoprene, methoxychlor, methoxyfenozide, metofluthrin, monocrotophos, methoxyfenozide, novahuron, noviflumuron, oxamyl, parathion, parathion-methyl, permethrin, phorate, phosalone, phosmet, phosphamidon, pirimicarb, profenofos, profluthrin, protrifenbute, pymetrozine, pyridalyl, pyriproxyfen, rotenone, spinosad, spiromesifen, sulprofos, tebufenozide, teflubenzuron, tefluthrin, terbufos, tetrachlorvinphos, thiacloprid, thiamethoxam, thiodicarb, thiosultap-sodium, tolfenpyrad, talomethrin, trichlorfon, triflumuron, aldicarb, fenamiphos, amitraz, chinomethionat, chlorobenzilate, cyhexatin, dicofol, dienochlor, etoxazole, fenazaquin, fenbutatin oxide, fenpyroximate, hexythiazox, propargite, pyridaben, tebufenpyrad, *Bacillus thuringiensis aizawai*, *Bacillus thuringiensis kurstaki*, *Bacillus thuringiensis* delta endotoxin, baculovirus, entomopathogenic bacteria, entomopathogenic virus and entomopathogenic fungi.

7. The composition of Claim 4 wherein the at least one additional biologically active compound or agent is selected from the group consisting of cypermethrin, cyhalothrin, cyfluthrin and beta-cyfluthrin, esfenvalerate, fenvalerate, talomethrin, fenothicarb, methomyl, oxamyl, thiodicarb, acetamiprid, clothianidin, imidacloprid, thiamethoxam, thiacloprid, indoxacarb, spinosad, abamectin, avermectin, emamectin, endosulfan, ethiprole, fipronil, flufenoxuron, triflumuron, diofenolan, pyriproxyfen,

pymetrozine, amitraz, *Bacillus thuringiensis aizawai*, *Bacillus thuringiensis kurstaki*, *Bacillus thuringiensis* delta endotoxin and entomophagous fungi.

8. A method for controlling an invertebrate pest comprising contacting the invertebrate pest or its environment with a biologically effective amount of a compound of Claim 1.

9. A method for controlling an invertebrate pest comprising contacting the invertebrate pest or its environment with a biologically effective amount of a composition of Claim 4.

10. The method of Claim 8 or Claim 9 wherein the invertebrate pest is a cockroach, an ant or a termite which is contacted by the compound by consuming a bait composition comprising the compound.

11. The method of Claim 8 or Claim 9 wherein the invertebrate pest is a mosquito, a black fly, a stable fly, a deer fly, a horse fly, a wasp, a yellow jacket, a hornet, a tick, a spider, an ant, or a gnat which is contacted by a spray composition comprising the compound dispensed from a spray container.

12. The method of Claim 9 wherein a plant is contacted with the composition applied as a soil drench or a liquid formulation.

13. The composition of Claim 4 in the form of a soil drench liquid formulation.

14. A spray composition, comprising:

- (a) a compound of Claim 1; and
- (b) a propellant.

15. A bait composition, comprising:

- (a) a compound of Claim 1;
- (b) one or more food materials;
- (c) optionally an attractant; and
- (d) optionally a humectant.

16. A device for controlling an invertebrate pest, comprising:

- (a) the bait composition of Claim 15; and
- (b) a housing adapted to receive the bait composition, wherein the housing has at least one opening sized to permit the invertebrate pest to pass through the opening so the invertebrate pest can gain access to the bait composition from a location outside the housing, and wherein the housing is further adapted to be placed in or near a locus of potential or known activity for the invertebrate pest.

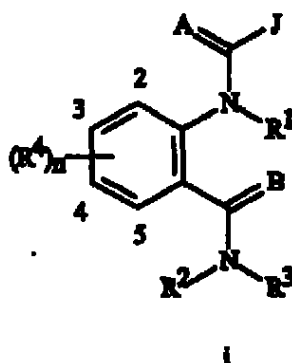
INSECTICIDAS DE ANTRANILAMIDA**CAMPO DE LA INVENCION**

Esta invención se relaciona con ciertas antranilamidas, sus N-óxidos, sales y composiciones adecuadas para usos agronómicos y no agronómicos, incluyendo aquellos usos que se listan adelante, y un método para su uso para controlar plagas de invertebrados tanto en ambientes agronómicos como no agronómicos.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

El control de plagas de invertebrados es extremadamente importante para lograr eficiencia de cosechas altas. El daño por las plagas de invertebrados al crecimiento y almacenamiento de las cosechas agronómicas puede causar una reducción significativa en la productividad y por lo tanto resulta en costos incrementados para el consumidor. El control de las plagas de invertebrados en selvicultura, cultivos de invernadero, ornamentales, y cultivos de semilleros, productos alimenticios y de fibra almacenados, ganado, muestras vivas, muestras domésticas, y salud pública y animal son también importantes. Muchos productos están disponibles comercialmente para estos propósitos, pero la necesidad continúa de encontrar nuevos productos que sean más efectivos, menos costosos, menos tóxicos, más seguros ambientalmente o que tengan diferentes modos de acción.

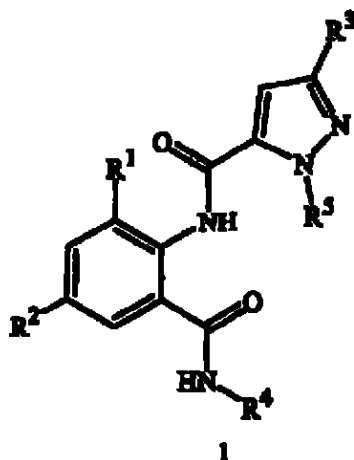
La WO 01/070671 describe derivados de ácido N-acil antranílicos de Fórmula 1 como artropodocidas



En donde, *inter alia*, A y B son independientemente O o S; J es un anillo de fenilo opcionalmente sustituido, anillo heteroaromático con 5 o 6 miembros, sistema de anillo de naftilo o un sistema de anillo heterobicíclico fusionado con 8-, 9- o 10-miembros aromáticos; R¹ y R³ son independientemente H o opcionalmente sustituido con alquilo C₁-C₆; R² es H o alquilo C₁-C₆; cada R⁴ es independientemente H, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, halógeno o CN; y n es 1 a 4.

RESUMEN DE LA INVENCION

Esta invención está dirigida a compuestos de Fórmula 1, que incluyen todos los estereoisómeros y geométricos N-óxidos y sales agronómicas y no agronómicas de los mismos, composiciones agrícolas y no agrícolas que las incluyen y su uso para controlar plagas de invertebrados:



en donde

R¹ es Me, Cl, Br, o I;

R² es Cl, Br, I o -CN;

R³ Cl o Br CF₃, OCH₂CF₃ o OCF₂H;

R⁴ es H; o alquilo C₁₋₄, alquenilo C₂₋₄, o alquinilo C₂₋₄, cada uno opcionalmente sustituido con CN, o SMe, y

R⁵ es fenilo sustituido con 1 a 3 sustituyentes seleccionados del grupo que consiste de F, Cl, Br y Me.

Esta invención también suministra una composición para controlar una plaga de invertebrados que comprende una cantidad biológicamente efectiva de un compuesto de Fórmula 1 y por lo menos un componente adicional seleccionado del grupo que consiste de un tensoactivo, un diluyente sólido y un diluyente líquido. Esta invención también pertenece a una composición que comprende una cantidad biológicamente efectiva de un compuesto de Fórmula 1 y una cantidad efectiva de por lo menos un compuesto o agente biológicamente activo adicional.

~~000-9~~

34

Esta invención también suministra un método para controlar una plaga de invertebrados que comprende poner en contacto la plaga de invertebrado o su ambiente con una cantidad biológicamente efectiva de un compuesto de Fórmula 1 (por ejemplo como una composición descrita aquí). Esta invención también se relaciona con tal método en donde la plaga de invertebrados o su ambiente es puesto en contacto con una cantidad biológicamente efectiva de un compuesto de Fórmula 1 o una composición que comprende un compuesto de Fórmula 1 y por lo menos un compuesto o agente adicional para controlar plagas de invertebrados.

DETALLES DE LA INVENCION

Como se usa aquí, los términos "comprende", "que comprende", "incluye", "que incluye", "tiene", "que tiene" o cualquier otra variación de los mismos tiene el propósito de cubrir una inclusión no exclusiva. Por ejemplo, una composición, proceso, método, artículo o aparato que comprende una lista de elementos no está necesariamente limitado solamente a esos elementos sino que puede incluir otros elementos no listados expresamente o inherentes a tal composición, proceso, método artículo o aparato. Además, a menos que se exprese lo contrario, "o" se refiere a un o inclusivo y no a un o exclusivo. Por ejemplo, una condición A o B se satisface por cualquiera de las siguientes: A es verdad (o está presente) y B es falso (o no está presente), A es falso (o no está presente) y B es verdad (o está

~~000000~~

35

presente), y tanto A y B son verdad (o ambos están presentes).

También, el uso de "un" o "uno" son empleados para describir elementos y componentes de la invención. Esto se hace meramente por conveniencia y para dar un sentido general de la invención. Esta descripción también debe ser leída de modo que incluya uno y por lo menos uno del singular que también incluye el plural a menos que sea obvio que signifique de otra manera.

En las recitaciones anteriores, el número total de átomos de carbono en un grupo sustituyente, es indicado por "C_i-C_j" en donde i y j son los números de 1 a 4. El término "alquilo", incluye alquilo de cadena recta o ramificada. Por ejemplo, alquilo C₁-C₄ designa metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, o los isómeros de butilo diferentes. "Alquenilo" incluye alquenos de cadena recta o ramificada tales como etenilo, 1-propenilo, 2-propenilo e isómeros de butenilo diferentes. "Alquenilo" también incluye polienos tal como 1,2-propadienilo. "Alquinilo" incluye alquinos de cadena recta o ramificada tales como etinilo, 1-propinilo, 2-propinilo y los diferentes isómeros de butinilo. "Alquinilo" también incluye partes comprendidas de enlaces múltiples triples tales como 1,3-butadinilo.

Una persona versada en la técnica apreciará que no todos los heterociclos que contienen nitrógeno pueden formar N-

óxidos ya que el nitrógeno requiere un par solitario disponible para la oxidación con el óxido; una persona versada en la técnica reconocerá aquellos heterociclos que contienen nitrógeno que pueden formar el N-óxidos. Una persona versada en la técnica también reconocerá que las aminas terciarias pueden formar N-óxidos. Los métodos sintéticos para la preparación de los N-óxidos de heterociclos y de las aminas terciarias son muy bien conocidos por aquellos versados en la técnica incluyendo la oxidación de heterociclos y de aminas terciarias con ácidos de peroxi tales como el ácido peracético y ácido m-cloroperbenzoico (MCPBA), peróxido de hidrógeno, hidroperóxidos de alquilo tales como hidroperóxido de t-butilo, perborato de sodio, y dioxiranos tales como dimetildioxirano. Estos métodos para la preparación de los N-óxidos han sido descritos extensamente y revisados en la literatura, ver por ejemplo: T. L. Gilchrist en *Comprehensive Organic Synthesis*, vol. 7, pp 748-750, S. V. Ley, Ed., Pergamon Press; M. Tisler y B. Stanovnik en *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, vol. 3, pp 18-20, A. J. Boulton y A. McKillop, Eds., Pergamon Press; M. R. Grimmett y B. R. T. Keene en *Advances in Heterocyclic Chemistry*, vol. 43, pp 149-161, A. R. Katritzky, Ed., Academic Press; M. Tisler y B. Stanovnik en *Advances in Heterocyclic Chemistry*, vol. 9, pp 285-291, A. R. Katritzky y A. J. Boulton, Eds., Academic Press; y G. W. H. Cheeseman y E. S. G. Werstiuk in *Advances in Heterocyclic Chemistry*, vol. 22, pp 390-392, A. R. Katritzky y A. J. Boulton, Eds., Academic Press.

Los compuestos de esta invención también existen como uno o más estereoisómeros. Los diversos estereoisómeros incluyen enantiómeros, diastereómeros, atropisómeros e isómeros geométricos. Una persona versada en la técnica apreciará que un estereoisómero puede ser más activo o puede exhibir efectos benéficos cuando es enriquecido con relación a otros estereoisómeros o cuando se separa de otros estereoisómeros. Adicionalmente, el artesano versado conoce como separar, enriquecer, y/o preparar selectivamente dichos estereoisómeros. De acuerdo a lo anterior, la presente invención comprende compuestos seleccionados de Fórmula 1, N-óxidos y sales agriculturalmente adecuadas de ellos. Los compuestos de la invención pueden estar presentes como una mezcla de estereoisómeros, estereoisómeros individuales, o como una forma ópticamente activa.

Las sales de los compuestos de la invención incluyen sales de adición ácida con ácidos inorgánicos u orgánicos tales como ácido bromhídrico, clorhídrico, nítrico, fosfórico, sulfúrico, acético, butírico, fumárico, láctico, maléico, malónico, oxálico, propiónico, salicílico, tartárico, 4-toluenosulfónico o valérico. Las composiciones y métodos de esta invención, las sales de los compuestos de la invención son preferiblemente adecuadas para usos agronómicos y/o no agronómicos descritos aquí.

Las Modalidades de la presente invención incluyen:

Modalidad 1. Un compuesto de la Fórmula 1, un N-óxido o una sal adecuada de este,

en donde R^1 es Me, Cl o Br.

Modalidad 2. El compuesto de la Modalidad 1 en donde R^1 es Me o Cl.

Modalidad 3. El compuesto de la Modalidad 2 en donde R^1 es Me.

Modalidad 4. El compuesto de la Modalidad 2 en donde R^1 es Cl.

Modalidad 5. Un compuesto de la Fórmula 1, un N-óxido o una sal adecuada de este, en donde R^2 es Cl, Br o -CN.

Modalidad 6. El compuesto de la Modalidad 5 en donde R^2 es Cl o -CN.

Modalidad 7. El compuesto de la Modalidad 6 en donde R^2 es Cl.

Modalidad 8. El compuesto de la Modalidad 6 en donde R^2 es -CN.

Modalidad 9. Un compuesto de la Fórmula 1, un N-óxido o una sal adecuada de este, en donde R^3 es Cl, Br o CF_3 .

Modalidad 10. Un compuesto de la Fórmula 1, un N-óxido o una sal adecuada de este, en donde R^3 es OCH_2CF_3 o OCF_2H .

Modalidad 11. Un compuesto de Fórmula 1, un N-óxido o una sal adecuada de este, en donde R^4 es H o alquilo C_1-C_4 opcionalmente sustituido con CN o SMe.

Modalidad 12. El compuesto de la Modalidad 11 en donde R^4 es H.

Modalidad 13. El compuesto de la Modalidad 11 en donde R⁴ es alquilo C₁-C₄.

Modalidad 14. El compuesto de la Modalidad 13 en donde R⁴ es Me, Et, *i*-Pr o *t*-Bu.

Modalidad 15. Un compuesto de la Fórmula 1, un N-óxido o una sal adecuada de este, en donde R⁵ es 2-clorofenilo, 2-fluorofenilo, 2-bromofenilo, 2,4-diclorofenilo, 2-cloro-4-fluorofenilo, 2,6-diclorofenilo, 2,6-difluorofenilo o 2,4,6-triclorofenilo.

Las combinaciones de las modalidades 1-15 se ilustran por:

Modalidad A. Un compuesto de la Fórmula 1 anterior, un N-óxido o una sal adecuada de este, en donde

R² es Cl;

R³ es Cl, Br o CF₃;

R⁴ es Me Et, *i*-Pr o *t*-Bu; y

R⁵ es 2-clorofenilo, 2-fluorofenilo, 2-bromofenilo, 2,4-diclorofenilo, 2-cloro-4-fluorofenilo, 2,6-diclorofenilo, 2,6-difluorofenilo o 2,4,6-triclorofenilo.

Modalidad B. Un compuesto de la Fórmula 1 anterior, un N-óxido o una sal adecuada de este, en donde

R² es -CN;

R³ es Cl, Br o CF₃;

R⁴ es Me, Et, *i*-Pr o *t*-Bu; y

R⁵ es 2-clorofenilo, 2-fluorofenilo, 2-bromofenilo, 2,4-diclorofenilo, 2-cloro-4-fluorofenilo, 2,6-diclorofenilo, 2,6-difluorofenilo o 2,4,6-triclorofenilo.

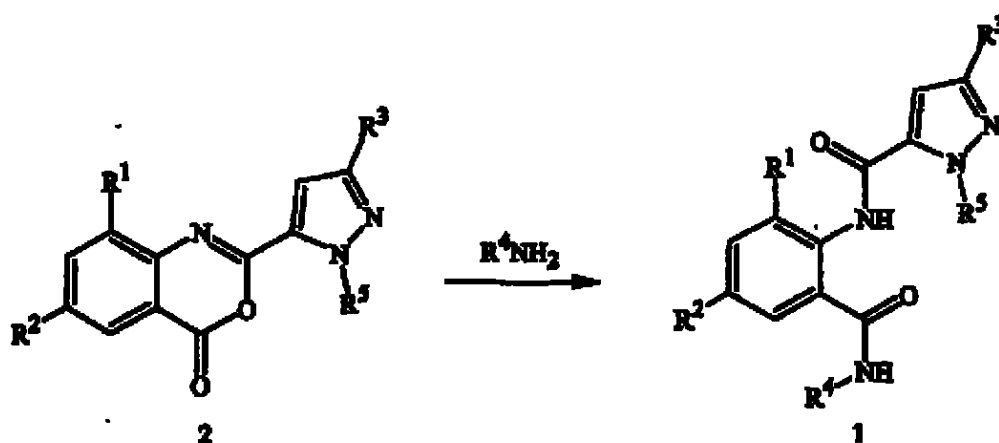
Esta invención también suministra una composición para controlar una plaga de invertebrados que comprende una cantidad biológicamente efectiva de un compuesto de Fórmula 1, un N-óxido del mismo o una sal agronómica o no agronómica adecuada de los mismos y por lo menos un componente adicional seleccionado del grupo que consiste de un tensoactivo, un diluyente sólido y un diluyente líquido, dicha composición opcionalmente comprende además una cantidad efectiva de por lo menos un compuesto o agente biológicamente activo adicional. Las modalidades de las composiciones de la presente invención incluyen aquellas que comprenden los compuestos anteriores de las modalidades 1 a 15 y A y B.

Esta invención también suministra un método para controlar una plaga de invertebrados que comprende poner en contacto la plaga de invertebrados o su ambiente con una cantidad biológicamente efectiva de un compuesto de Fórmula 1, un N-óxido del mismo o una sal agronómica o no agronómica adecuada de los mismos o con una cantidad biológicamente efectiva de la presente composición descrita aquí. Las modalidades de los métodos de uso incluyen aquellos que involucran los anteriores compuestos de las modalidades 1 a 15 y A y B.

Los compuestos de la Fórmula 1 se pueden preparar por uno o más de los siguientes métodos y variaciones según se describe en los Esquemas 1-12. Las definiciones de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 en los compuestos de las Fórmula 1-21 que siguen son como se definió anteriormente en el resumen de la invención a menos que se indique lo contrario.

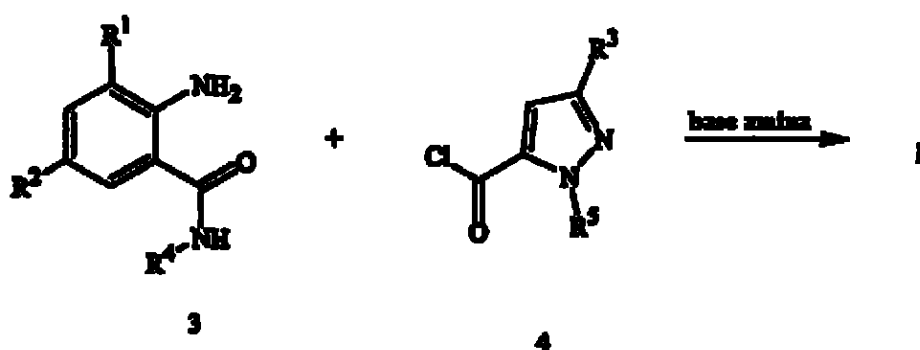
Los compuestos de la Fórmula 1 se pueden preparar por la reacción de benzoxazinonas de Fórmula 2 con la amina de Fórmula H_2NR^4 como se describe en el Esquema 1. La reacción puede correr nítida o con una variedad de disolventes adecuados que incluyen tetrahidrofurano, dietiléter, dioxano, acetato de etilo, cloruro de metileno o cloroformo con temperaturas óptimas que varían desde 0° C a la temperatura de reflujo del disolvente. El método del Esquema 1 es ilustrado en los Ejemplos 1 y 2. La reacción general de las benzoxazinonas con aminas para producir antranilamidas está bien documentada en la literatura química. Para una revisión de la química de las benzoxazinonas ver Jakobsen et al., *Biorganic and Medicinal Chemistry* 2000, 8, 2095-2103 y las referencias citadas allí. Ver también Coppola, J. *Heterocyclic Chemistry* 1999, 36, 563-588.

Esquema 1

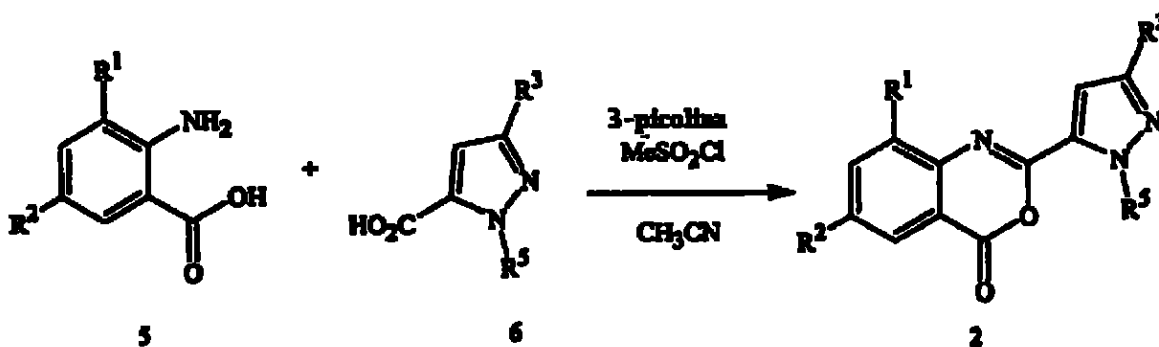


Los compuestos de la Fórmula 1 se pueden preparar por medio de la reacción de amidas de Fórmula 3 con cloruros de ácido de pirazol de Fórmula 4 según se muestra en el Esquema 2. La reacción puede correrse en una variedad de disolventes adecuados incluyendo dietil éter, dioxano, tetrahidrofurano, acetato de etilo, cloruro de metileno o cloroformo, con temperaturas óptimas que varían desde 0° C hasta la temperatura de reflujo del disolvente. Una amina base tal como piridina, trietilamina o N,N-diisopropiletilamina es generalmente agregada para facilitar la reacción. Los cloruros ácidos de Fórmula 4 están disponibles de los ácidos correspondientes de Fórmula 6 por métodos conocidos tales como cloración con cloruro de tionilo o cloruro de oxalilo.

Esquema 2

~~00038~~ 43

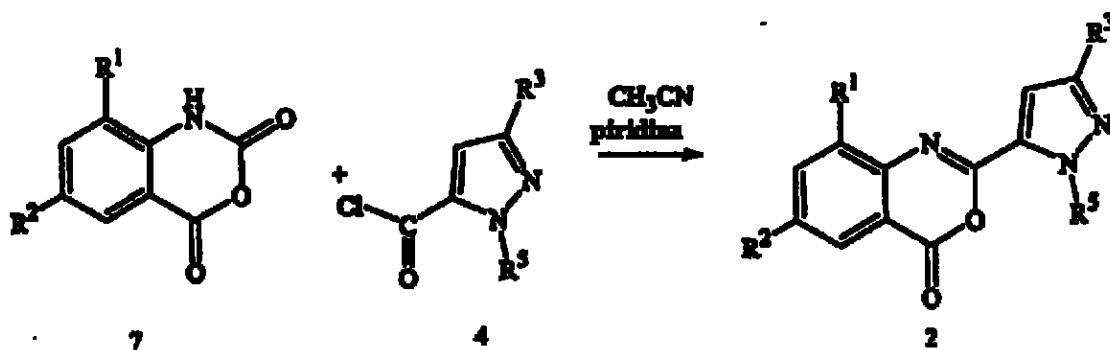
Las benzoxazinonas de la Fórmula 2 se pueden preparar por una variedad de procedimientos. En el Esquema 3, las benzoxazinonas son preparadas directamente por medio de acoplar un ácido antranílico de Fórmula 5 con un ácido de pirazol de Fórmula 6. Este método involucra mezclar los ácidos antranílico y de pirazol en disolventes tales como acetonitrilo, seguido por la adición secuencial de 3-picolina y cloruro de metanosulfonilo. Las temperaturas preferidas caen en el rango de -10°C a temperatura ambiente. Este procedimiento generalmente proporciona buen rendimiento de las benzoxazinonas de Fórmula 2 y es ilustrado en el Ejemplo 1 (Etapa H).

Esquema 3

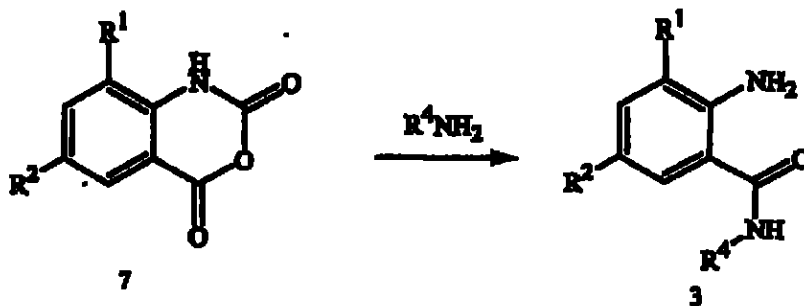
Como se muestra en el Esquema 4, una preparación alternativa para las benzoxazinonas de Fórmula 2 involucra el

. ~~00000~~ 44

acoplamiento de un cloruro ácido de pirazol de Fórmula 4 con un anhídrido isatoico de Fórmula 7 para suministrar la benzoxazinona de Fórmula 2 directamente. Los disolventes tales como piridina o piridina/acetonitrilo son adecuados para esta reacción.

Esquema 4

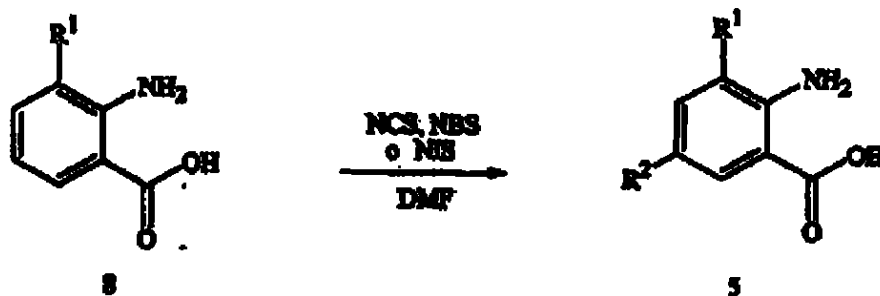
Las amidas antranílicas de Fórmula 3 están disponibles por una variedad de métodos conocidos. Un procedimiento general es mostrado en el Esquema 5 e involucra la reacción del anhídrido isatoico de Fórmula 7 con una amina para suministrar amida antranílica de Fórmula 3 directamente.

Esquema 5

000-0 45

Las ácidos antranílicos de Fórmula 5 están disponibles en una variedad de métodos conocidos. Muchos de estos compuestos son conocidos. Los ácidos antranílicos que contienen un sustituyente R^2 de cloro, bromo y yodo pueden ser preparados por halogenación directa de un ácido antranílico no sustituido de Fórmula 8 con cualquiera entre N-clorosuccinimida, N-bromosuccinimida o N-yodosuccinimida respectivamente para producir el ácido sustituido correspondiente de Fórmula 5.

Esquema 6

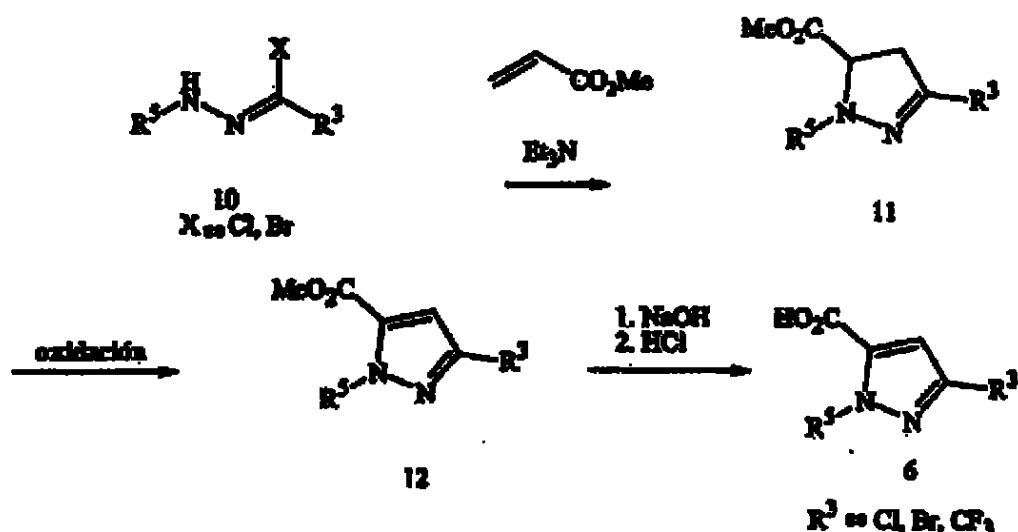


Los compuestos de la Fórmula 1 en donde R^2 es ciano, es una modalidad de la invención. Los intermedios de ácido antranílico requeridos de Fórmula 5a (Fórmula 5 en donde R_2 es ciano), pueden ser preparados a partir de los derivados de yodo o bromo correspondientes de la Fórmula 8a por medio de desplazamiento con cianuro. El tratamiento con cianuro de cobre en *N,N*-dimetilformamida está bien documentado en la literatura y es un método útil para esta conversión. Este método es mostrado en el Esquema 7 e ilustrado adicionalmente en el Ejemplo 1 (Etapa G).

. 000-1 46Esquema 7

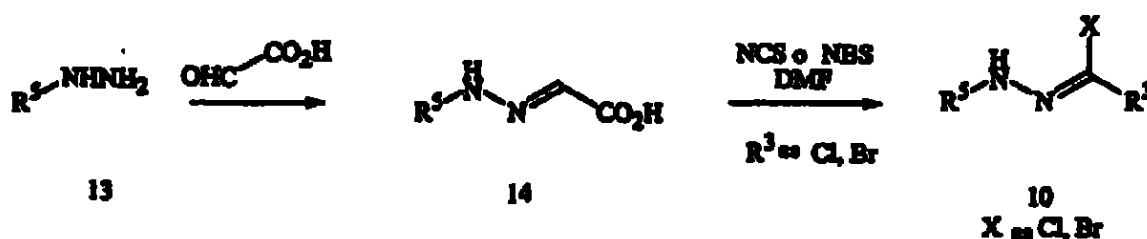
Los ácidos de pirazol de Fórmula 6 en donde R^3 es Cl, Br o CF_3 , pueden ser preparados por el método descrito en el Esquema 8. Esta secuencia puede llevarse a cabo en varias etapas a partir de haluros de hidrazonilo de Fórmula 10. la cicloadición de 10 con acrilato de metilo proporciona una pirazolina de Fórmula 11 con buena regioespecificidad para el isómero deseado. La oxidación de 11 puede ser lograda con una variedad de reactivos oxidativos que incluyen pero no se limitan a peróxido de hidrógeno, peróxidos orgánicos, monopersulfato de potasio (por ejemplo, Oxone®), persulfato de potasio, persulfato de sodio, persulfato de aminio o permanganato de potasio. El éster de pirazol de Fórmula 12 es convertido al ácido de Fórmula 6 por métodos hidrolíticos convencionales. Este método es ilustrado adicionalmente en el Ejemplo 1.

. 0007? 47

Esquema 8

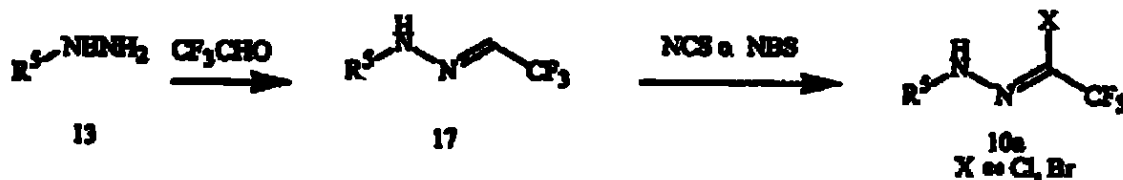
Los haluros de hidrazonilo de Fórmula 10 en donde R^3 es Cl o Br son bien conocidos en la literatura. Para la preparación de los compuestos de este tipo ver por ejemplo *Journal of Organic Chemistry* 1972, 37(12), 2005-9 y *Journal of Organic Chemistry* 1972, 37(3), 386-90. Un método alternativo es ilustrado en el Esquema 9. La condensación de la hidrazina de Fórmula 13 con el ácido glicólico da el ácido de Fórmula 14. Hemos encontrado que la halogenación del derivado de ácido glioxílico de Fórmula 14 con *N*-bromosuccinimida o *N*-clorosuccinimida proporciona buenos rendimientos de los haluros de hidrazonilo de Fórmula 10 directamente. Este método es ilustrado adicionalmente en el Ejemplo 1 (Etapas A y B).

Esquema 9



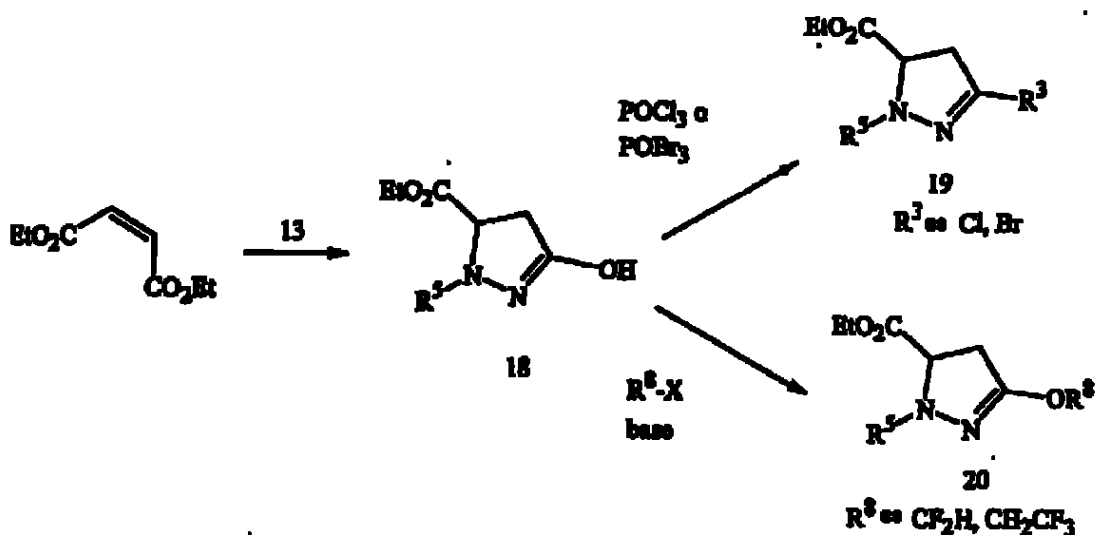
Los haluros de hidrazolilo de Fórmula 10a (Fórmula 10 en donde R^3 es CF_3) son también conocidos. Los métodos para su preparación se muestran en el Esquema 10. La condensación de la fenilhidrazina de la Fórmula 13 con trifluoroacetaldehído seguido por la reacción con *N*-bromosuccinimida o *N*-clorosuccinimida proporciona buenos rendimientos del haluro de hidrazolilo de Fórmula 10a.

Esquema 10

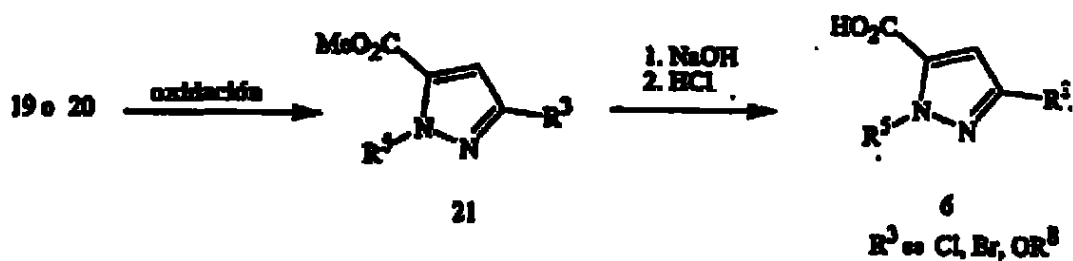


Los ácidos de pirazol de Fórmula 6, en donde R^3 es OCF_2H y OCH_2CF_3 , lo mismo que Cl y Br, se pueden preparar por los métodos descritos en los Esquemas 11 y 12. Las pirazolonas de Fórmula 18 se preparan en un buen rendimiento por medio de la reacción de una fenilhidrazina de Fórmula 13 con maleato de dietilo. Los compuestos de la Fórmula 19 en donde R^3 es cloro o bromo pueden ser preparados por la reacción de 18 con cloruro de fosforilo o bromuro de fosforilo, respectivamente. Los compuestos de Fórmula 20 en donde R^3 es OCF_2H u OCH_2CF_3 pueden ser preparados por medio de la reacción de pirazolonas de Fórmula 18 con el haluro de fluoroalquilo apropiado (R^6X).

00074 49

Esquema 11

Como se muestra en el Esquema 12, la oxidación de 19 o 20 seguida por la hidrólisis del éster es llevada a cabo como se describió previamente en el Esquema 8. Los métodos sintéticos de los Esquemas 11 y 12 son descritos en la Publicación de la Solicitud de Patente Internacional 2003/016283.

Esquema 12

Es reconocido que algunos reactivos y condiciones de reacción descritos anteriormente para preparar los compuestos de Fórmula 1 pueden no ser compatibles con ciertas funcionalidades presentes en los intermedios. En estos casos,

~~AAAAA~~

50

la incorporación de secuencias de protección/desprotección o interconversiones de grupos funcionales dentro de la síntesis ayudarán para obtener los productos deseados. El uso y la escogencia de los grupos de protección serán evidente para aquellos versados en síntesis química (ver, por ejemplo, Greene T. W.; Wuts P. G. M. *Protective Groups in Organic Synthesis*, 2nd ed.; Wiley: New York, 1991). Una persona versada en la técnica reconocerá que, en algunos casos, después de la introducción de un reactivo dado como se ha ilustrado en cualquiera de los esquemas individuales, puede ser necesario llevar a cabo etapas sintéticas de rutina adicionales no descritas en detalle para completar la síntesis de los compuestos de Fórmula 1. Una persona versada en la técnica reconocerá que puede ser necesario desarrollar una combinación de las etapas ilustradas en los esquemas anteriores en un orden diferente del implicado por la secuencia particular presentada para preparar los compuestos de Fórmula 1.

Se cree que una persona versada en la técnica que use la descripción precedente puede utilizar la presente invención a su grado máximo. Los siguientes Ejemplos son, por lo tanto, meramente ilustrativos, y no limitativos de la descripción de ninguna manera. El espectro ^1H RMN es reportado en ppm después de tetrametilsilano; s es singulete, d es doblete, t es triplete, q es cuarteto, m es multiplete, dd es doblete o dobletes, br s es singulete amplio.

.. ~~00075~~ 51EJEMPLO 1

Preparación de 3-bromo-1-(2-clorofenil)-N-[4-ciano-2-metil-6-
[((1-metiletil)amino)carbonil]fenil]-1H-pirazol-5-carboxamida

Etapa A: Preparación de ácido (2E)-[(2-
clorofenil)hidrazono]acético

A una solución de clorhidrato de 2-clorofenil hidrazina (18.8 g, 0.105 mol) en agua (300 mL) a temperatura ambiente se agrega ácido clorhídrico concentrado (13.2 g, 0.136 mol), seguido por adición gota a gota durante 20 minutos de 50% ácido glioxílico (17.1 g, 0.115 mol) para formar un precipitado grueso. La mezcla de reacción se agita entonces durante 30 minutos. El producto se aísla por filtración, se lava con agua, y luego se disuelve en acetato de etilo (400 mL). La solución resultante se seca (MgSO₄) y se concentra bajo presión reducida para proporcionar el producto titulado como un sólido ámbar (20.5 g).

¹H RMN (Me₂SO-*d*₆) δ 12.45 (s, 1H), 10.7 (s, 1H), 7.59 (d, 1H), 7.54 (s, 1H), 7.40 (d, 1H), 7.23 (t, 1H), 6.98 (t, 1H).

Etapa B: Preparación de dibromuro de (2-
clorofenil)carbonohidrazónico

A una solución de el producto de la Etapa A (20.5 g, 0.103 mol) en *N,N*-dimetilformamida (188 mL) a 0° C se agrega

N-bromosuccinimida (35.7 g, 0.206 mol) por porciones durante 30 min. La mezcla resultante se agita durante toda la noche a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se diluye con agua (150 mL) y se extrae con dietil éter (3 x 200 mL). Los extractos orgánicos combinados se secan (MgSO₄, absorbidos sobre gel de sílice y se purifica mediante cromatografía para proporcionar el compuesto titulado como un aceite rojo (12.0 g).

¹H RMN (CDCl₃) δ 8.15 (br d, 1H), 7.41 (d, 1H), 7.31 (d, 1H), 7.21 (d, 1H), 6.90 (d, 1H).

Etapas C: Preparación de 3-bromo-1-(2-clorofenil)-4,5-dihidro-1H-pirazol-5-carboxilato de metilo

En una solución del producto de la Etapa B (12.0 g, 38.5 mmol) en *N,N*-dimetilformamida (110 mL) se agrega acrilato de metilo (13.85 mL, 153.8 mmol) en una porción, seguido por la adición gota a gota de *N,N*-diisopropiletilamina (7.38 mL, 42.3 mmol) durante 15 minutos. La mezcla de reacción entonces se agita a temperatura ambiente durante 1 hora. La mezcla de reacción se diluye con agua (200 mL) y se extrae con dietil éter (2 x 200 mL). Los extractos combinados se lavan con agua y solución salina. Los extractos de éter se secan (MgSO₄) y se concentran bajo presión reducida para proporcionar el compuesto titulado (12.2 g).

~~Annex~~ 53

^1H RMN (CDCl_3) δ 7.4 (t, 1H), 7.34 (d, 1H), 7.21 (d, 1H), 7.1 (t, 1H), 5.2 (m, 1H), 3.55 (s, 3H), 3.4 (m, 1H).

Etapa D: Preparación de 3-bromo-1-(2-clorofenil)-1H-pirazol-5-carboxilato de metilo

En un frasco de 1000 mL cargado con el producto de la Etapa C (12.2 g, 38.4 mmol) y acetona (400 mL) se agrega permanganato de potasio (24.2 g, 153.6 mmol) en porciones de aproximadamente 1 gramo cada 10 minutos mientras se mantuvo la temperatura de la reacción por debajo de 40° C. La mezcla de reacción entonces se agita a temperatura ambiente durante toda la noche. La mezcla de reacción se filtra a través de un auxiliar de filtro diatomáceo Celita® para remover los sólidos, y entonces se lava con dietil éter (4 x 100 mL). Luego que se remueve el disolvente, el producto crudo se purifica mediante cromatografía sobre gel de sílice para proporcionar el compuesto titulado como un aceite (5.8 g), el cual se solidifica en reposo.

^1H RMN (CDCl_3) δ 7.5 (d, 1H), 7.4-7.5 (m, 3H), 7.01 (s, 1H), 3.784 (s, 1H).

Etapa E: Preparación de ácido 3-bromo-1-(2-clorofenil)-1H-pirazol-5-carboxílico

En un frasco de 100 mL que contienen el éster de la Etapa D (5.8 g, 18.4 mmol) en metanol (40 mL) se agrega 12%

54

. ~~4.00 g~~

de hidróxido de sodio acuoso (8.8 g, 30.5 mmol). La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 2 h. La mezcla de reacción entonces se diluye con agua (100 mL) y se lava con dietil éter (2 x 75 mL). La solución acuosa se acidifica con ácido clorhídrico concentrado a un pH 2 y entonces se extrae con acetato de etilo (3 x 150 mL). Los extractos combinados de acetato de etilo se secan (MgSO_4) y se concentran bajo presión reducida para proporcionar el compuesto titulado (5.8 g).

^1H RMN (CDCl_3) δ 7.4-7.55 (m, 4H), 7.1 (s, 1H).

Etapas F: Preparación de ácido 2-amino-3-metil-5-yodobenzóico

A una solución de ácido 2-amino-3-metilbenzóico (5 g, 33 mmol) en N,N -dimetilformamida (30 mL) se agrega N -yodosuccinimida (7.8 g, 34.7 mmol), y la mezcla de reacción se calienta a 75°C (temperatura en baño de aceite) durante toda la noche. Después de la remoción del baño de aceite, la mezcla de reacción entonces se vierte lentamente en agua con hielo (100 mL) para precipitar un sólido gris claro. El sólido se filtra y se lava con agua (4x) y entonces se seca en un horno al vacío a 70°C . el intermedio deseado se aísla como un sólido gris claro (8.8 g).

^1H NMR ($\text{Me}_2\text{SO}-d_6$) δ 7.86 (d, 1H), 7.44 (d, 1H), 2.08 (s, 3H).

Etapas G: Preparación de ácido 2-amino-3-metil-5-cianobenzóico

. ~~7777-0~~ 55

Una mezcla de ácido 2-amino-3-metil-5-yodobenzóico (17.0 g, 61.3 mmol) y cianuro de cobre (7.2 g, 78.7 mmol) se calienta en N,N-dimetilformamida (200 mL) a 140-145 °C durante 20 horas. La mezcla de reacción entonces se enfría, y la mayor parte de la dimetilformamida se remueve por concentración sobre un evaporador rotatorio a presión reducida. Se agrega agua (200 mL) al sólido aceitoso seguido por etilenodiamina (20 mL), y la mezcla se agita vigorosamente para disolver la mayor parte de los sólidos. Los sólidos residuales se remueven mediante filtración, y se agrega ácido clorhídrico concentrado al filtrado para ajustar el pH a 5. A medida que el pH disminuye, algunos sólidos se precipitan. La mezcla resultante se particiona entre acetato de etilo y agua. La solución orgánica separada se seca (MgSO_4), se filtra y se concentra bajo presión reducida. Los sólidos residuales se trituran con una mezcla de éter, hexano y acetato de etilo para proporcionar el compuesto titulado como un sólido ámbar (7.61 g).

^1H RMN ($\text{Me}_2\text{SO}-d_6$) δ 7.97 (s, 1H), 7.50 (s, 1H), 7.3-7.5 (br s, 1H), 2.12 (s, 3H).

Etapa H: Preparación de 2-[3-bromo-1-(2-clorofenil)-1H-pirazol-5-il]-8-metil-4-oxo-4H-3,1-benzoxazina-6-carbonitrilo

A una solución de ácido 3-bromo-1-(2-clorofenil)-1H-pirazol-5-carboxílico (es decir, el producto de ácido

. ~~DATA~~ 56

carboxílico de la etapa E) (2.0 g, 6.29 mmol) y ácido 2-amino-3-metil-5-cianobenzóico (es decir el producto de la etapa G) (1.1 g, 6.29 mmol) en acetonitrilo (60 mL) a temperatura ambiente se agrega 3-picolina (3.2 mL, 32.7 mmol). La mezcla de reacción se agita durante 5 minutos y luego se enfría a -10° C. entonces se agrega gota a gota cloruro de Metanosulfonilo (1.3 mL, 16.4 mmol), y después de completar la adición de la mezcla de reacción se calienta a temperatura ambiente. Bajo agitación durante toda la noche a temperatura ambiente, la mezcla de reacción forma un precipitado sólido. El sólido se aísla por filtración, se lava con agua, se disuelve en cloruro de metileno en exceso y se seca (MgSO_4). Después de la remoción del disolvente, el residuo se purifica mediante cromatografía sobre gel de sílice para proporcionar el compuesto titulado (1.9 g).

^1H RMN (CDCl_3) δ 8.31 (s, 1H), 7.73 (s, 1H), 7.45-7.6 (m, 4H), 7.31 (s, 1H), 1.84 (s, 1H).

Etapa I: Preparación de 3-bromo-1-(2-clorofenil)-N-[4-ciano-2-metil-6-(((1-metiletil)amino)carbonil)fenil]-1H-pirazol-5-carboxamida

A una solución de 2-[3-bromo-1-(2-clorofenil)-1H-pirazol-5-il]-8-metil-4-oxo-4H-3,1-benzoxazina-6-carbonitrilo (es decir el producto de la etapa H) (2.7 g, 5.7 mmol) en acetonitrilo (150 mL) se agrega gota a gota isopropilamina (1.95 mL, 22.9 mmol) y luego la reacción se calienta hasta

anon 2 57

cerca de 50° C usando un baño de agua hasta que todos los sólidos se disuelven. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 2 horas. A medida que la reacción progresa, un sólido blanco se forma. Los sólidos se aíslan mediante filtración y se lava con dietil éter y hexano para proporcionar el compuesto titulado, un compuesto de la presente invención, como un sólido blanco (2.34 g) que se funde a 145-149° C.

¹H RMN (CDCl₃) δ 10.5 (br s, 1H), 7.59 (d, 1H), 7.56 (m, 2H), 7.4 (m, 3H), 7.02 (s, 1H), 5.98 (br d, 1H), 4.2 (m, 1H), 2.25 (s, 3H), 1.27 (d, 6H).

EJEMPLO 2

Preparación de 3-bromo-1-(2-clorofenil)-N-[4-ciano-2-metil-6-[(metilamino)-carbonil]fenil]-1H-pirazol-5-carboxamida

A una solución de 2-[3-bromo-1-(2-clorofenil)-1H-pirazol-5-il]-8-metil-4-oxo-4H-3,1-benzoxazina-6-carbonitrilo (es decir el producto del Ejemplo 1, etapa H) (2.7 g, 5.7 mmol) en acetonitrilo (150 mL) se agrega gota a gota metilamina (2.0 M en solución en THF, 18.0 mL, 36.0 mmol), y la mezcla entonces se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos. A medida que la reacción progresa, se forma un sólido blanco grueso. La mezcla de reacción se enfría a 0° C, y los sólidos se aíslan mediante filtración y se purifica mediante cromatografía de gel de sílice para proporcionar el

.. ~~naaaa~~ 58

compuesto titulado, un compuesto de la presente invención, como un sólido blanco (2.1 g) que se funde a 242-243° C.

¹H RMN (CDCl₃) δ 10.45 (br s, 1H), 7.5-7.6 (m, 3H), 7.4 (m, 3H), 7.03 (s, 1H), 6.3 (br d, 1H), 2.98 (d, 3H), 2.25 (s, 3H).

EJEMPLO 3

Preparación de 3-bromo-1-(2-clorofenil)-N-[2,4-dicloro-6-[(metilamino)-carbonil]fenil]-1H-pirazol-5-carboxamida

Etapa A: Preparación de 2-[3-bromo-1-(2-clorofenil)-1H-pirazol-5-il]-6,8-dicloro-4H-3,1-benzoxazin-4-ona

A una mezcla de ácido 3-bromo-1-(2-clorofenil)-1H-pirazol-5-carboxílico (es decir el producto de ácido carboxílico del Ejemplo 1, etapa E) (3.0 g, 9.44 mmol) y ácido 3,5-dicloroantranílico (1.94 g, 9.44 mmol) en acetonitrilo (60 mL) se agrega 3-picolina (4.81 mL, 49.1 mmol) a temperatura ambiente, y la mezcla de reacción se agita durante 5 minutos. La mezcla de reacción se enfría a -10° C y se agrega gota a gota cloruro metanosulfonilo (1.91 mL, 24.56 mmol) en acetonitrilo (5 mL). La mezcla de reacción se calienta a temperatura ambiente y se agita durante toda la noche. Los sólidos resultantes se aíslan mediante filtración, se lava con agua, luego se disuelve en cloruro de metileno en exceso y se secan (MgSO₄). El disolvente se evapora bajo

~~Page 59~~ 59

presión reducida, y el sólido residual se purifica mediante cromatografía sobre gel de sílice para proporcionar el compuesto titulado (2.0 g).

¹H RMN (CDCl₃) δ 8.0 (s, 1H), 7.72 (s, 1H), 7.4-7.55 (m, 4H), 7.28 (s, 1H)

Etapa B: Preparación de 3-bromo-1-(2-clorofenil)-N-[2,4-dicloro-6-[(metilamino)carbonil]fenil]-1H-pirazol-5-carboxamida

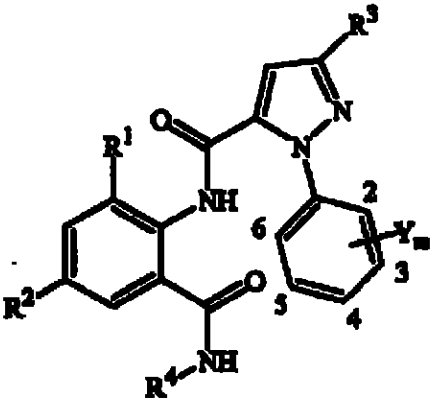
A una solución de 2-[3-bromo-1-(2-clorofenil)-1H-pirazol-5-il]-6,8-dicloro-4H-3,1-benzoxazin-4-ona (es decir el producto de la etapa A) (2.4 g, 8.8 mmol) en acetonitrilo (150 mL) enfriado a 0° C se agrega gota a gota metilamina (solución al 2.0 M en THF, 17.7 mL, 35.4 mmol), y la mezcla de reacción se agita durante 15 min. A medida que la reacción progresa, se forma un sólido blanco grueso. Los sólidos se aíslan mediante filtración y se purifica mediante cromatografía de gel de sílice para proporcionar el compuesto titulado, un compuesto de la presente invención, como un sólido blanco (2.08 g), fusión entre 209-210° C.

¹H RMN (CDCl₃) δ 9.3 (br s, 1H), 7.5 (m, 1H), 7.45 (m, 2H), 3.39 (m, 2H), 7.31 (d, 1H), 7.08 (s, 1H), 6.18 (br d, 1H), 2.91 (d, 1H)

Por medio de los procedimientos descritos aquí junto con los métodos conocidos en la técnica, los siguientes compuestos de la Tabla 1 a 3 se pueden preparar. Las siguientes abreviaciones son usadas en las Tablas que siguen: t significa terciario, i significa iso, c significa ciclo, Me significa metilo, Et significa etilo, i-Pr significa isopropilo, Bu significa butilo SMe significa metilito. CN significa ciano, 2,6-di-Cl significa 2,6-dicloro, 2,6-di-F significa 2,6-difluoro, 2,4,6-tri-Cl significa 2,4,6-tricloro, Y_n significa 1 a 3 sustituyentes en el anillo fenilo de R⁵ en la Fórmula 1.

~~page~~ 61

Tabla 1



<u>R¹</u>	<u>R²</u>	<u>R³</u>	<u>R⁴</u>	<u>Y_m</u>	<u>R¹</u>	<u>R²</u>	<u>R³</u>	<u>R⁴</u>	<u>Y_m</u>
Me	Cl	Cl	Me	2-Cl	Cl	Cl	Cl	Me	2-Cl
Me	Cl	Cl	Et	2-Cl	Cl	Cl	Cl	Et	2-Cl
Me	Cl	Cl	i-Pr	2-Cl	Cl	Cl	Cl	i-Pr	2-Cl
Me	Cl	Cl	i-Bu	2-Cl	Cl	Cl	Cl	i-Bu	2-Cl
Me	Cl	Cl	Me	2-Br	Cl	Cl	Cl	Me	2-Br
Me	Cl	Cl	Et	2-Br	Cl	Cl	Cl	Et	2-Br
Me	Cl	Cl	i-Pr	2-Br	Cl	Cl	Cl	i-Pr	2-Br
Me	Cl	Cl	i-Bu	2-Br	Cl	Cl	Cl	i-Bu	2-Br
Me	Cl	Cl	Me	2,6-di-Cl	Cl	Cl	Cl	Me	2,6-di-Cl
Me	Cl	Cl	Et	2,6-di-Cl	Cl	Cl	Cl	Et	2,6-di-Cl
Me	Cl	Cl	i-Pr	2,6-di-Cl	Cl	Cl	Cl	i-Pr	2,6-di-Cl
Me	Cl	Cl	i-Bu	2,6-di-Cl	Cl	Cl	Cl	i-Bu	2,6-di-Cl
Me	Cl	Cl	Me	2,6-di-F	Cl	Cl	Cl	Me	2,6-di-F
Me	Cl	Cl	Et	2,6-di-F	Cl	Cl	Cl	Et	2,6-di-F

62

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y _m	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y _m
Me	Cl	Cl	<i>i</i> -Pr	2,6-di-F	Cl	Cl	Cl	<i>i</i> -Pr	2,6-di-F
Me	Cl	Cl	<i>i</i> -Bu	2,6-di-F	Cl	Cl	Cl	<i>i</i> -Bu	2,6-di-F
Me	Cl	Cl	Me	2,4,6-tri-Cl	Cl	Cl	Cl	Me	2,4,6-tri-Cl
Me	Cl	Cl	Et	2,4,6-tri-Cl	Cl	Cl	Cl	Et	2,4,6-tri-Cl
Me	Cl	Cl	<i>i</i> -Pr	2,4,6-tri-Cl	Cl	Cl	Cl	<i>i</i> -Pr	2,4,6-tri-Cl
Me	Cl	Cl	<i>i</i> -Bu	2,4,6-tri-Cl	Cl	Cl	Cl	<i>i</i> -Bu	2,4,6-tri-Cl
Me	Cl	Br	Me	2-Cl	Cl	Cl	Br	Me	2-Cl
Me	Cl	Br	Et	2-Cl	Cl	Cl	Br	Et	2-Cl
Me	Cl	Br	<i>i</i> -Pr	2-Cl	Cl	Cl	Br	<i>i</i> -Pr	2-Cl
Me	Cl	Br	<i>i</i> -Bu	2-Cl	Cl	Cl	Br	<i>i</i> -Bu	2-Cl
Me	Cl	Br	Me	2-Br	Cl	Cl	Br	Me	2-Br
Me	Cl	Br	Et	2-Br	Cl	Cl	Br	Et	2-Br
Me	Cl	Br	<i>i</i> -Pr	2-Br	Cl	Cl	Br	<i>i</i> -Pr	2-Br
Me	Cl	Br	<i>i</i> -Bu	2-Br	Cl	Cl	Br	<i>i</i> -Bu	2-Br
Me	Cl	Br	Me	2,6-di-Cl	Cl	Cl	Br	Me	2,6-di-Cl
Me	Cl	Br	Et	2,6-di-Cl	Cl	Cl	Br	Et	2,6-di-Cl
Me	Cl	Br	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Cl	Cl	Cl	Br	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Cl
Me	Cl	Br	<i>i</i> -Bu	2,6-di-Cl	Cl	Cl	Br	<i>i</i> -Bu	2,6-di-Cl
Me	Cl	Br	Me	2,6-di-F	Cl	Cl	Br	Me	2,6-di-F
Me	Cl	Br	Et	2,6-di-F	Cl	Cl	Br	Et	2,6-di-F
Me	Cl	Br	<i>i</i> -Pr	2,6-di-F	Cl	Cl	Br	<i>i</i> -Pr	2,6-di-F
Me	Cl	Br	<i>i</i> -Bu	2,6-di-F	Cl	Cl	Br	<i>i</i> -Bu	2,6-di-F
Me	Cl	Br	Me	2,4,6-tri-Cl	Cl	Cl	Br	Me	2,4,6-tri-Cl
Me	Cl	Br	Et	2,4,6-tri-Cl	Cl	Cl	Br	Et	2,4,6-tri-Cl
Me	Cl	Br	<i>i</i> -Pr	2,4,6-tri-Cl	Cl	Cl	Br	<i>i</i> -Pr	2,4,6-tri-Cl
Me	Cl	Br	<i>i</i> -Bu	2,4,6-tri-Cl	Cl	Cl	Br	<i>i</i> -Bu	2,4,6-tri-Cl
Me	Cl	CF ₃	Me	2-Cl	Cl	Cl	CF ₃	Me	2-Cl
Me	Cl	CF ₃	Et	2-Cl	Cl	Cl	CF ₃	Et	2-Cl
Me	Cl	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2-Cl	Cl	Cl	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2-Cl
Me	Cl	CF ₃	<i>i</i> -Bu	2-Cl	Cl	Cl	CF ₃	<i>i</i> -Bu	2-Cl
Me	Cl	CF ₃	Me	2-Br	Cl	Cl	CF ₃	Me	2-Br
Me	Cl	CF ₃	Et	2-Br	Cl	Cl	CF ₃	Et	2-Br
Me	Cl	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2-Br	Cl	Cl	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2-Br
Me	Cl	CF ₃	<i>i</i> -Bu	2-Br	Cl	Cl	CF ₃	<i>i</i> -Bu	2-Br
Me	Cl	CF ₃	Me	2,6-di-Cl	Cl	Cl	CF ₃	Me	2,6-di-Cl
Me	Cl	CF ₃	Et	2,6-di-Cl	Cl	Cl	CF ₃	Et	2,6-di-Cl
Me	Cl	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Cl	Cl	Cl	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Cl

६३

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y _m	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y _m
Me	Cl	CF ₃	<i>i</i> -Bu	2,6-di-Cl	Cl	Cl	CF ₃	<i>i</i> -Bu	2,6-di-Cl
Me	Cl	CF ₃	Me	2,6-di-F	Cl	Cl	CF ₃	Me	2,6-di-F
Me	Cl	CF ₃	Et	2,6-di-F	Cl	Cl	CF ₃	Et	2,6-di-F
Me	Cl	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2,6-di-F	Cl	Cl	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2,6-di-F
Me	Cl	CF ₃	<i>i</i> -Bu	2,6-di-F	Cl	Cl	CF ₃	<i>i</i> -Bu	2,6-di-F
Me	Cl	CF ₃	Me	2,4,6-tri-Cl	Cl	Cl	CF ₃	Me	2,4,6-tri-Cl
Me	Cl	CF ₃	Et	2,4,6-tri-Cl	Cl	Cl	CF ₃	Et	2,4,6-tri-Cl
Me	Cl	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2,4,6-tri-Cl	Cl	Cl	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2,4,6-tri-Cl
Me	Cl	CF ₃	<i>i</i> -Bu	2,4,6-tri-Cl	Cl	Cl	CF ₃	<i>i</i> -Bu	2,4,6-tri-Cl
Me	Br	Cl	Me	2-Cl	Cl	Br	Cl	Me	2-Cl
Me	Br	Cl	Et	2-Cl	Cl	Br	Cl	Et	2-Cl
Me	Br	Cl	<i>i</i> -Pr	2-Cl	Cl	Br	Cl	<i>i</i> -Pr	2-Cl
Me	Br	Cl	<i>i</i> -Bu	2-Cl	Cl	Br	Cl	<i>i</i> -Bu	2-Cl
Me	Br	Cl	Me	2-Br	Cl	Br	Cl	Me	2-Br
Me	Br	Cl	Et	2-Br	Cl	Br	Cl	Et	2-Br
Me	Br	Cl	<i>i</i> -Pr	2-Br	Cl	Br	Cl	<i>i</i> -Pr	2-Br
Me	Br	Cl	<i>i</i> -Bu	2-Br	Cl	Br	Cl	<i>i</i> -Bu	2-Br
Me	Br	Cl	Me	2,6-di-Cl	Cl	Br	Cl	Me	2,6-di-Cl
Me	Br	Cl	Et	2,6-di-Cl	Cl	Br	Cl	Et	2,6-di-Cl
Me	Br	Cl	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Cl	Cl	Br	Cl	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Cl
Me	Br	Cl	<i>i</i> -Bu	2,6-di-Cl	Cl	Br	Cl	<i>i</i> -Bu	2,6-di-Cl
Me	Br	Cl	Me	2,6-di-F	Cl	Br	Cl	Me	2,6-di-F
Me	Br	Cl	Et	2,6-di-F	Cl	Br	Cl	Et	2,6-di-F
Me	Br	Cl	<i>i</i> -Pr	2,6-di-F	Cl	Br	Cl	<i>i</i> -Pr	2,6-di-F
Me	Br	Cl	<i>i</i> -Bu	2,6-di-F	Cl	Br	Cl	<i>i</i> -Bu	2,6-di-F
Me	Br	Cl	Me	2,4,6-tri-Cl	Cl	Br	Cl	Me	2,4,6-tri-Cl
Me	Br	Cl	Et	2,4,6-tri-Cl	Cl	Br	Cl	Et	2,4,6-tri-Cl
Me	Br	Cl	<i>i</i> -Pr	2,4,6-tri-Cl	Cl	Br	Cl	<i>i</i> -Pr	2,4,6-tri-Cl
Me	Br	Cl	<i>i</i> -Bu	2,4,6-tri-Cl	Cl	Br	Cl	<i>i</i> -Bu	2,4,6-tri-Cl
Me	Br	Br	Me	2-Cl	Cl	Br	Br	Me	2-Cl
Me	Br	Br	Et	2-Cl	Cl	Br	Br	Et	2-Cl
Me	Br	Br	<i>i</i> -Pr	2-Cl	Cl	Br	Br	<i>i</i> -Pr	2-Cl
Me	Br	Br	<i>i</i> -Bu	2-Cl	Cl	Br	Br	<i>i</i> -Bu	2-Cl
Me	Br	Br	Me	2-Br	Cl	Br	Br	Me	2-Br
Me	Br	Br	Et	2-Br	Cl	Br	Br	Et	2-Br
Me	Br	Br	<i>i</i> -Pr	2-Br	Cl	Br	Br	<i>i</i> -Pr	2-Br
Me	Br	Br	<i>i</i> -Bu	2-Br	Cl	Br	Br	<i>i</i> -Bu	2-Br

00000
64

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y _m	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y _m
Me	Br	Br	Me	2,6-di-Cl	Cl	Br	Br	Me	2,6-di-Cl
Me	Br	Br	Et	2,6-di-Cl	Cl	Br	Br	Et	2,6-di-Cl
Me	Br	Br	i-Pr	2,6-di-Cl	Cl	Br	Br	i-Pr	2,6-di-Cl
Me	Br	Br	i-Bu	2,6-di-Cl	Cl	Br	Br	i-Bu	2,6-di-Cl
Me	Br	Br	Me	2,6-di-F	Cl	Br	Br	Me	2,6-di-F
Me	Br	Br	Et	2,6-di-F	Cl	Br	Br	Et	2,6-di-F
Me	Br	Br	i-Pr	2,6-di-F	Cl	Br	Br	i-Pr	2,6-di-F
Me	Br	Br	i-Bu	2,6-di-F	Cl	Br	Br	i-Bu	2,6-di-F
Me	Br	Br	Me	2,4,6-tri-Cl	Cl	Br	Br	Me	2,4,6-tri-Cl
Me	Br	Br	Et	2,4,6-tri-Cl	Cl	Br	Br	Et	2,4,6-tri-Cl
Me	Br	Br	i-Pr	2,4,6-tri-Cl	Cl	Br	Br	i-Pr	2,4,6-tri-Cl
Me	Br	Br	i-Bu	2,4,6-tri-Cl	Cl	Br	Br	i-Bu	2,4,6-tri-Cl
Me	Br	CF ₃	Me	2-Cl	Cl	Br	CF ₃	Me	2-Cl
Me	Br	CF ₃	Et	2-Cl	Cl	Br	CF ₃	Et	2-Cl
Me	Br	CF ₃	i-Pr	2-Cl	Cl	Br	CF ₃	i-Pr	2-Cl
Me	Br	CF ₃	i-Bu	2-Cl	Cl	Br	CF ₃	i-Bu	2-Cl
Me	Br	CF ₃	Me	2-Br	Cl	Br	CF ₃	Me	2-Br
Me	Br	CF ₃	Et	2-Br	Cl	Br	CF ₃	Et	2-Br
Me	Br	CF ₃	i-Pr	2-Br	Cl	Br	CF ₃	i-Pr	2-Br
Me	Br	CF ₃	i-Bu	2-Br	Cl	Br	CF ₃	i-Bu	2-Br
Me	Br	CF ₃	Me	2,6-di-Cl	Cl	Br	CF ₃	Me	2,6-di-Cl
Me	Br	CF ₃	Et	2,6-di-Cl	Cl	Br	CF ₃	Et	2,6-di-Cl
Me	Br	CF ₃	i-Pr	2,6-di-Cl	Cl	Br	CF ₃	i-Pr	2,6-di-Cl
Me	Br	CF ₃	i-Bu	2,6-di-Cl	Cl	Br	CF ₃	i-Bu	2,6-di-Cl
Me	Br	CF ₃	Me	2,6-di-F	Cl	Br	CF ₃	Me	2,6-di-F
Me	Br	CF ₃	Et	2,6-di-F	Cl	Br	CF ₃	Et	2,6-di-F
Me	Br	CF ₃	i-Pr	2,6-di-F	Cl	Br	CF ₃	i-Pr	2,6-di-F
Me	Br	CF ₃	i-Bu	2,6-di-F	Cl	Br	CF ₃	i-Bu	2,6-di-F
Me	Br	CF ₃	Me	2,4,6-tri-Cl	Cl	Br	CF ₃	Me	2,4,6-tri-Cl
Me	Br	CF ₃	Et	2,4,6-tri-Cl	Cl	Br	CF ₃	Et	2,4,6-tri-Cl
Me	Br	CF ₃	i-Pr	2,4,6-tri-Cl	Cl	Br	CF ₃	i-Pr	2,4,6-tri-Cl
Me	Br	CF ₃	i-Bu	2,4,6-tri-Cl	Cl	Br	CF ₃	i-Bu	2,4,6-tri-Cl
Me	CN	Cl	Me	2-Cl	Cl	CN	Cl	Me	2-Cl
Me	CN	Cl	Et	2-Cl	Cl	CN	Cl	Et	2-Cl
Me	CN	Cl	i-Pr	2-Cl	Cl	CN	Cl	i-Pr	2-Cl
Me	CN	Cl	i-Bu	2-Cl	Cl	CN	Cl	i-Bu	2-Cl
Me	CN	Cl	Me	2-Br	Cl	CN	Cl	Me	2-Br

~~non-pg~~ 65

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X _m	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X _m
Me	CN	Cl	Et	2-Br	Cl	CN	Cl	Et	2-Br
Me	CN	Cl	i-Pr	2-Br	Cl	CN	Cl	i-Pr	2-Br
Me	CN	Cl	n-Bu	2-Br	Cl	CN	Cl	n-Bu	2-Br
Me	CN	Cl	Me	2,6-di-Cl	Cl	CN	Cl	Me	2,6-di-Cl
Me	CN	Cl	Et	2,6-di-Cl	Cl	CN	Cl	Et	2,6-di-Cl
Me	CN	Cl	i-Pr	2,6-di-Cl	Cl	CN	Cl	i-Pr	2,6-di-Cl
Me	CN	Cl	n-Bu	2,6-di-Cl	Cl	CN	Cl	n-Bu	2,6-di-Cl
Me	CN	Cl	Me	2,6-di-F	Cl	CN	Cl	Me	2,6-di-F
Me	CN	Cl	Et	2,6-di-F	Cl	CN	Cl	Et	2,6-di-F
Me	CN	Cl	i-Pr	2,6-di-F	Cl	CN	Cl	i-Pr	2,6-di-F
Me	CN	Cl	n-Bu	2,6-di-F	Cl	CN	Cl	n-Bu	2,6-di-F
Me	CN	Cl	Me	2,4,6-tri-Cl	Cl	CN	Cl	Me	2,4,6-tri-Cl
Me	CN	Cl	Et	2,4,6-tri-Cl	Cl	CN	Cl	Et	2,4,6-tri-Cl
Me	CN	Cl	i-Pr	2,4,6-tri-Cl	Cl	CN	Cl	i-Pr	2,4,6-tri-Cl
Me	CN	Cl	n-Bu	2,4,6-tri-Cl	Cl	CN	Cl	n-Bu	2,4,6-tri-Cl
Me	CN	Br	Me	2-Cl	Cl	CN	Br	Me	2-Cl
Me	CN	Br	Et	2-Cl	Cl	CN	Br	Et	2-Cl
Me	CN	Br	i-Pr	2-Cl	Cl	CN	Br	i-Pr	2-Cl
Me	CN	Br	n-Bu	2-Cl	Cl	CN	Br	n-Bu	2-Cl
Me	CN	Br	Me	2-Br	Cl	CN	Br	Me	2-Br
Me	CN	Br	Et	2-Br	Cl	CN	Br	Et	2-Br
Me	CN	Br	i-Pr	2-Br	Cl	CN	Br	i-Pr	2-Br
Me	CN	Br	n-Bu	2-Br	Cl	CN	Br	n-Bu	2-Br
Me	CN	Br	Me	2,6-di-Cl	Cl	CN	Br	Me	2,6-di-Cl
Me	CN	Br	Et	2,6-di-Cl	Cl	CN	Br	Et	2,6-di-Cl
Me	CN	Br	i-Pr	2,6-di-Cl	Cl	CN	Br	i-Pr	2,6-di-Cl
Me	CN	Br	n-Bu	2,6-di-Cl	Cl	CN	Br	n-Bu	2,6-di-Cl
Me	CN	Br	Me	2,6-di-F	Cl	CN	Br	Me	2,6-di-F
Me	CN	Br	Et	2,6-di-F	Cl	CN	Br	Et	2,6-di-F
Me	CN	Br	i-Pr	2,6-di-F	Cl	CN	Br	i-Pr	2,6-di-F
Me	CN	Br	n-Bu	2,6-di-F	Cl	CN	Br	n-Bu	2,6-di-F
Me	CN	Br	Me	2,4,6-tri-Cl	Cl	CN	Br	Me	2,4,6-tri-Cl
Me	CN	Br	Et	2,4,6-tri-Cl	Cl	CN	Br	Et	2,4,6-tri-Cl
Me	CN	Br	i-Pr	2,4,6-tri-Cl	Cl	CN	Br	i-Pr	2,4,6-tri-Cl
Me	CN	Br	n-Bu	2,4,6-tri-Cl	Cl	CN	Br	n-Bu	2,4,6-tri-Cl
Me	CN	CF ₃	Me	2-Cl	Cl	CN	CF ₃	Me	2-Cl
Me	CN	CF ₃	Et	2-Cl	Cl	CN	CF ₃	Et	2-Cl

~~00001~~ 66

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y _m	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y _m
Me	CN	CF ₃	i-Pr	2-Cl	Cl	CN	CF ₃	i-Pr	2-Cl
Me	CN	CF ₃	i-Bu	2-Cl	Cl	CN	CF ₃	i-Bu	2-Cl
Me	CN	CF ₃	Me	2-Br	Cl	CN	CF ₃	Me	2-Br
Me	CN	CF ₃	Et	2-Br	Cl	CN	CF ₃	Et	2-Br
Me	CN	CF ₃	i-Pr	2-Br	Cl	CN	CF ₃	i-Pr	2-Br
Me	CN	CF ₃	i-Bu	2-Br	Cl	CN	CF ₃	i-Bu	2-Br
Me	CN	CF ₃	Me	2,6-di-Cl	Cl	CN	CF ₃	Me	2,6-di-Cl
Me	CN	CF ₃	Et	2,6-di-Cl	Cl	CN	CF ₃	Et	2,6-di-Cl
Me	CN	CF ₃	i-Pr	2,6-di-Cl	Cl	CN	CF ₃	i-Pr	2,6-di-Cl
Me	CN	CF ₃	i-Bu	2,6-di-Cl	Cl	CN	CF ₃	i-Bu	2,6-di-Cl
Me	CN	CF ₃	Me	2,6-di-F	Cl	CN	CF ₃	Me	2,6-di-F
Me	CN	CF ₃	Et	2,6-di-F	Cl	CN	CF ₃	Et	2,6-di-F
Me	CN	CF ₃	i-Pr	2,6-di-F	Cl	CN	CF ₃	i-Pr	2,6-di-F
Me	CN	CF ₃	i-Bu	2,6-di-F	Cl	CN	CF ₃	i-Bu	2,6-di-F
Me	CN	CF ₃	Me	2,4,6-tri-Cl	Cl	CN	CF ₃	Me	2,4,6-tri-Cl
Me	CN	CF ₃	Et	2,4,6-tri-Cl	Cl	CN	CF ₃	Et	2,4,6-tri-Cl
Me	CN	CF ₃	i-Pr	2,4,6-tri-Cl	Cl	CN	CF ₃	i-Pr	2,4,6-tri-Cl
Me	CN	CF ₃	i-Bu	2,4,6-tri-Cl	Cl	CN	CF ₃	i-Bu	2,4,6-tri-Cl
Br	Cl	Cl	Me	2-Cl	Br	Cl	Br	Me	2-Cl
Br	Cl	Cl	Et	2-Cl	Br	Cl	Br	Et	2-Cl
Br	Cl	Cl	i-Pr	2-Cl	Br	Cl	Br	i-Pr	2-Cl
Br	Cl	Cl	i-Bu	2-Cl	Br	Cl	Br	i-Bu	2-Cl
Br	Cl	Cl	Me	2-Br	Br	Cl	Br	Me	2-Br
Br	Cl	Cl	Et	2-Br	Br	Cl	Br	Et	2-Br
Br	Cl	Cl	i-Pr	2-Br	Br	Cl	Br	i-Pr	2-Br
Br	Cl	Cl	i-Bu	2-Br	Br	Cl	Br	i-Bu	2-Br
Br	Cl	Cl	Me	2,6-di-Cl	Br	Cl	Br	Me	2,6-di-Cl
Br	Cl	Cl	Et	2,6-di-Cl	Br	Cl	Br	Et	2,6-di-Cl
Br	Cl	Cl	i-Pr	2,6-di-Cl	Br	Cl	Br	i-Pr	2,6-di-Cl
Br	Cl	Cl	i-Bu	2,6-di-Cl	Br	Cl	Br	i-Bu	2,6-di-Cl
Br	Cl	Cl	Me	2,6-di-F	Br	Cl	Br	Me	2,6-di-F
Br	Cl	Cl	Et	2,6-di-F	Br	Cl	Br	Et	2,6-di-F
Br	Cl	Cl	i-Pr	2,6-di-F	Br	Cl	Br	i-Pr	2,6-di-F
Br	Cl	Cl	i-Bu	2,6-di-F	Br	Cl	Br	i-Bu	2,6-di-F
Br	Cl	Cl	Me	2,4,6-tri-Cl	Br	Cl	Br	Me	2,4,6-tri-Cl
Br	Cl	Cl	Et	2,4,6-tri-Cl	Br	Cl	Br	Et	2,4,6-tri-Cl
Br	Cl	Cl	i-Pr	2,4,6-tri-Cl	Br	Cl	Br	i-Pr	2,4,6-tri-Cl

.. Aug 2

67

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y _m	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y _m
Br	Cl	Cl	i-Bu	2,4,6-tri-Cl	Br	Cl	Br	i-Bu	2,4,6-tri-Cl
Br	Cl	CF ₃	Me	2-Cl	Br	Br	Cl	Me	2-Cl
Br	Cl	CF ₃	Et	2-Cl	Br	Br	Cl	Et	2-Cl
Br	Cl	CF ₃	i-Pr	2-Cl	Br	Br	Cl	i-Pr	2-Cl
Br	Cl	CF ₃	i-Bu	2-Cl	Br	Br	Cl	i-Bu	2-Cl
Br	Cl	CF ₃	Me	2-Br	Br	Br	Cl	Me	2-Br
Br	Cl	CF ₃	Et	2-Br	Br	Br	Cl	Et	2-Br
Br	Cl	CF ₃	i-Pr	2-Br	Br	Br	Cl	i-Pr	2-Br
Br	Cl	CF ₃	i-Bu	2-Br	Br	Br	Cl	i-Bu	2-Br
Br	Cl	CF ₃	Me	2,6-di-Cl	Br	Br	Cl	Me	2,6-di-Cl
Br	Cl	CF ₃	Et	2,6-di-Cl	Br	Br	Cl	Et	2,6-di-Cl
Br	Cl	CF ₃	i-Pr	2,6-di-Cl	Br	Br	Cl	i-Pr	2,6-di-Cl
Br	Cl	CF ₃	i-Bu	2,6-di-Cl	Br	Br	Cl	i-Bu	2,6-di-Cl
Br	Cl	CF ₃	Me	2,6-di-F	Br	Br	Cl	Me	2,6-di-F
Br	Cl	CF ₃	Et	2,6-di-F	Br	Br	Cl	Et	2,6-di-F
Br	Cl	CF ₃	i-Pr	2,6-di-F	Br	Br	Cl	i-Pr	2,6-di-F
Br	Cl	CF ₃	i-Bu	2,6-di-F	Br	Br	Cl	i-Bu	2,6-di-F
Br	Cl	CF ₃	Me	2,4,6-tri-Cl	Br	Br	Cl	Me	2,4,6-tri-Cl
Br	Cl	CF ₃	Et	2,4,6-tri-Cl	Br	Br	Cl	Et	2,4,6-tri-Cl
Br	Cl	CF ₃	i-Pr	2,4,6-tri-Cl	Br	Br	Cl	i-Pr	2,4,6-tri-Cl
Br	Cl	CF ₃	i-Bu	2,4,6-tri-Cl	Br	Br	Cl	i-Bu	2,4,6-tri-Cl
Br	Br	Br	Me	2-Cl	Br	Br	CF ₃	Me	2-Cl
Br	Br	Br	Et	2-Cl	Br	Br	CF ₃	Et	2-Cl
Br	Br	Br	i-Pr	2-Cl	Br	Br	CF ₃	i-Pr	2-Cl
Br	Br	Br	i-Bu	2-Cl	Br	Br	CF ₃	i-Bu	2-Cl
Br	Br	Br	Me	2-Br	Br	Br	CF ₃	Me	2-Br
Br	Br	Br	Et	2-Br	Br	Br	CF ₃	Et	2-Br
Br	Br	Br	i-Pr	2-Br	Br	Br	CF ₃	i-Pr	2-Br
Br	Br	Br	i-Bu	2-Br	Br	Br	CF ₃	i-Bu	2-Br
Br	Br	Br	Me	2,6-di-Cl	Br	Br	CF ₃	Me	2,6-di-Cl
Br	Br	Br	Et	2,6-di-Cl	Br	Br	CF ₃	Et	2,6-di-Cl
Br	Br	Br	i-Pr	2,6-di-Cl	Br	Br	CF ₃	i-Pr	2,6-di-Cl
Br	Br	Br	i-Bu	2,6-di-Cl	Br	Br	CF ₃	i-Bu	2,6-di-Cl
Br	Br	Br	Me	2,6-di-F	Br	Br	CF ₃	Me	2,6-di-F
Br	Br	Br	Et	2,6-di-F	Br	Br	CF ₃	Et	2,6-di-F
Br	Br	Br	i-Pr	2,6-di-F	Br	Br	CF ₃	i-Pr	2,6-di-F
Br	Br	Br	i-Bu	2,6-di-F	Br	Br	CF ₃	i-Bu	2,6-di-F

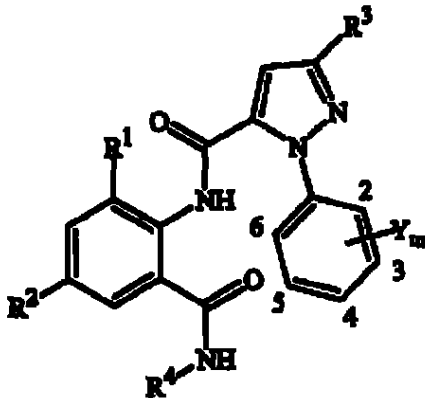
00003 68

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X _m	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X _m
Br	Br	Br	Me	2,4,6-tri-Cl	Br	Br	CF ₃	Me	2,4,6-tri-Cl
Br	Br	Br	Et	2,4,6-tri-Cl	Br	Br	CF ₃	Et	2,4,6-tri-Cl
Br	Br	Br	<i>i</i> -Pr	2,4,6-tri-Cl	Br	Br	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2,4,6-tri-Cl
Br	Br	Br	<i>t</i> -Bu	2,4,6-tri-Cl	Br	Br	CF ₃	<i>t</i> -Bu	2,4,6-tri-Cl
Br	CN	Cl	Me	2-Cl	Br	CN	Br	Me	2-Cl
Br	CN	Cl	Et	2-Cl	Br	CN	Br	Et	2-Cl
Br	CN	Cl	<i>i</i> -Pr	2-Cl	Br	CN	Br	<i>i</i> -Pr	2-Cl
Br	CN	Cl	<i>t</i> -Bu	2-Cl	Br	CN	Br	<i>t</i> -Bu	2-Cl
Br	CN	Cl	Me	2-Br	Br	CN	Br	Me	2-Br
Br	CN	Cl	Et	2-Br	Br	CN	Br	Et	2-Br
Br	CN	Cl	<i>i</i> -Pr	2-Br	Br	CN	Br	<i>i</i> -Pr	2-Br
Br	CN	Cl	<i>t</i> -Bu	2-Br	Br	CN	Br	<i>t</i> -Bu	2-Br
Br	CN	Cl	Me	2,6-di-Cl	Br	CN	Br	Me	2,6-di-Cl
Br	CN	Cl	Et	2,6-di-Cl	Br	CN	Br	Et	2,6-di-Cl
Br	CN	Cl	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Cl	Br	CN	Br	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Cl
Br	CN	Cl	<i>t</i> -Bu	2,6-di-Cl	Br	CN	Br	<i>t</i> -Bu	2,6-di-Cl
Br	CN	Cl	Me	2,6-di-F	Br	CN	Br	Me	2,6-di-F
Br	CN	Cl	Et	2,6-di-F	Br	CN	Br	Et	2,6-di-F
Br	CN	Cl	<i>i</i> -Pr	2,6-di-F	Br	CN	Br	<i>i</i> -Pr	2,6-di-F
Br	CN	Cl	<i>t</i> -Bu	2,6-di-F	Br	CN	Br	<i>t</i> -Bu	2,6-di-F
Br	CN	Cl	Me	2,4,6-tri-Cl	Br	CN	Br	Me	2,4,6-tri-Cl
Br	CN	Cl	Et	2,4,6-tri-Cl	Br	CN	Br	Et	2,4,6-tri-Cl
Br	CN	Cl	<i>i</i> -Pr	2,4,6-tri-Cl	Br	CN	Br	<i>i</i> -Pr	2,4,6-tri-Cl
Br	CN	Cl	<i>t</i> -Bu	2,4,6-tri-Cl	Br	CN	Br	<i>t</i> -Bu	2,4,6-tri-Cl
Br	CN	CF ₃	Me	2-Cl	Br	CN	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Cl
Br	CN	CF ₃	Et	2-Cl	Br	CN	CF ₃	<i>t</i> -Bu	2,6-di-Cl
Br	CN	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2-Cl	Br	CN	CF ₃	Me	2,6-di-F
Br	CN	CF ₃	<i>t</i> -Bu	2-Cl	Br	CN	CF ₃	Et	2,6-di-F
Br	CN	CF ₃	Me	2-Br	Br	CN	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2,6-di-F
Br	CN	CF ₃	Et	2-Br	Br	CN	CF ₃	<i>t</i> -Bu	2,6-di-F
Br	CN	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2-Br	Br	CN	CF ₃	Me	2,4,6-tri-Cl
Br	CN	CF ₃	<i>t</i> -Bu	2-Br	Br	CN	CF ₃	Et	2,4,6-tri-Cl
Br	CN	CF ₃	Me	2,6-di-Cl	Br	CN	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2,4,6-tri-Cl
Br	CN	CF ₃	Et	2,6-di-Cl	Br	CN	CF ₃	<i>t</i> -Bu	2,4,6-tri-Cl
Me	I	Cl	Me	2-Cl	Me	I	Br	Me	2-Cl
Me	I	Cl	Et	2-Cl	Me	I	Br	Et	2-Cl
Me	I	Cl	<i>i</i> -Pr	2-Cl	Me	I	Br	<i>i</i> -Pr	2-Cl

~~00004~~
69

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y _m	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y _m
Me	I	Cl	<i>i</i> -Bu	2-Cl	Me	I	Br	<i>i</i> -Bu	2-Cl
Me	I	Cl	Me	2-Br	Me	I	Br	Me	2-Br
Me	I	Cl	Et	2-Br	Me	I	Br	Et	2-Br
Me	I	Cl	<i>i</i> -Pr	2-Br	Me	I	Br	<i>i</i> -Pr	2-Br
Me	I	Cl	<i>i</i> -Bu	2-Br	Me	I	Br	<i>i</i> -Bu	2-Br
Me	I	Cl	Me	2,6-di-Cl	Me	I	Br	Me	2,6-di-Cl
Me	I	Cl	Et	2,6-di-Cl	Me	I	Br	Et	2,6-di-Cl
Me	I	Cl	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Cl	Me	I	Br	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Cl
Me	I	Cl	<i>i</i> -Bu	2,6-di-Cl	Me	I	Br	<i>i</i> -Bu	2,6-di-Cl
Me	I	CF ₃	Me	2-Cl	Me	I	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2-Br
Me	I	CF ₃	Et	2-Cl	Me	I	CF ₃	<i>i</i> -Bu	2-Br
Me	I	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2-Cl	Me	I	CF ₃	Me	2,6-di-Cl
Me	I	CF ₃	<i>i</i> -Bu	2-Cl	Me	I	CF ₃	Et	2,6-di-Cl
Me	I	CF ₃	Me	2-Br	Me	I	CF ₃	<i>i</i> -Pr	2,6-di-Cl
Me	I	CF ₃	Et	2-Br	Me	I	CF ₃	<i>i</i> -Bu	2,6-di-Cl

Tabla 2

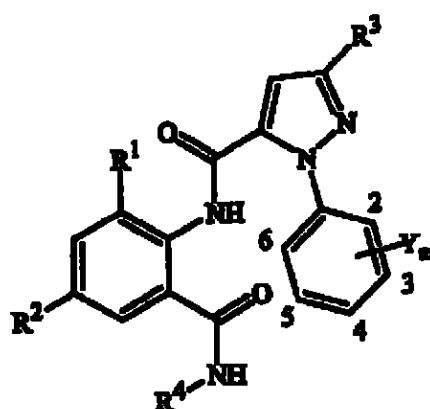


R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y _m	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y _m
Me	Cl	OCF ₂ H	Me	2-Cl	Me	Cl	OCH ₂ CF ₃	Me	2-Cl
Me	Cl	OCF ₂ H	Et	2-Cl	Me	Cl	OCH ₂ CF ₃	Et	2-Cl
Me	Cl	OCF ₂ H	<i>i</i> -Pr	2-Cl	Me	Cl	OCH ₂ CF ₃	<i>i</i> -Pr	2-Cl
Me	Cl	OCF ₂ H	<i>i</i> -Bu	2-Cl	Me	Cl	OCH ₂ CF ₃	<i>i</i> -Bu	2-Cl
Me	Cl	OCF ₂ H	Me	2-Br	Me	Cl	OCH ₂ CF ₃	Me	2-Br
Me	Cl	OCF ₂ H	Et	2-Br	Me	Cl	OCH ₂ CF ₃	Et	2-Br
Me	Cl	OCF ₂ H	<i>i</i> -Pr	2-Br	Me	Cl	OCH ₂ CF ₃	<i>i</i> -Pr	2-Br
Me	Cl	OCF ₂ H	<i>i</i> -Bu	2-Br	Me	Cl	OCH ₂ CF ₃	<i>i</i> -Bu	2-Br
Me	Cl	OCF ₂ H	Me	2,6-di-Cl	Me	Cl	OCH ₂ CF ₃	Me	2,6-di-Cl
Me	Cl	OCF ₂ H	Et	2,6-di-Cl	Me	Cl	OCH ₂ CF ₃	Et	2,6-di-Cl

00007 70

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y _m	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y _m
Me	Cl	OCF ₂ H	i-Pr	2,6-di-Cl	Me	Cl	OCH ₂ CF ₃	i-Pr	2,6-di-Cl
Me	Cl	OCF ₂ H	i-Bu	2,6-di-Cl	Me	Cl	OCH ₂ CF ₃	i-Bu	2,6-DiCl
Me	CN	OCF ₂ H	Me	2-Cl	Me	CN	OCH ₂ CF ₃	Me	2-Cl
Me	CN	OCF ₂ H	Et	2-Cl	Me	CN	OCH ₂ CF ₃	Et	2-Cl
Me	CN	OCF ₂ H	i-Pr	2-Cl	Me	CN	OCH ₂ CF ₃	i-Pr	2-Cl
Me	CN	OCF ₂ H	i-Bu	2-Cl	Me	CN	OCH ₂ CF ₃	i-Bu	2-Cl
Me	CN	OCF ₂ H	Me	2-Br	Me	CN	OCH ₂ CF ₃	Me	2-Br
Me	CN	OCF ₂ H	Et	2-Br	Me	CN	OCH ₂ CF ₃	Et	2-Br
Me	CN	OCF ₂ H	i-Pr	2-Br	Me	CN	OCH ₂ CF ₃	i-Pr	2-Br
Me	CN	OCF ₂ H	i-Bu	2-Br	Me	CN	OCH ₂ CF ₃	i-Bu	2-Br
Me	CN	OCF ₂ H	Me	2,6-di-Cl	Me	CN	OCH ₂ CF ₃	Me	2,6-di-Cl
Me	CN	OCF ₂ H	Et	2,6-di-Cl	Me	CN	OCH ₂ CF ₃	Et	2,6-di-Cl
Me	CN	OCF ₂ H	i-Pr	2,6-di-Cl	Me	CN	OCH ₂ CF ₃	i-Pr	2,6-di-Cl
Me	CN	OCF ₂ H	i-Bu	2,6-di-Cl	Me	CN	OCH ₂ CF ₃	i-Bu	2,6-di-Cl
Cl	Cl	OCF ₂ H	Me	2-Cl	Cl	Cl	OCH ₂ CF ₃	Me	2-Cl
Cl	Cl	OCF ₂ H	Et	2-Cl	Cl	Cl	OCH ₂ CF ₃	Et	2-Cl
Cl	Cl	OCF ₂ H	i-Pr	2-Cl	Cl	Cl	OCH ₂ CF ₃	i-Pr	2-Cl
Cl	Cl	OCF ₂ H	i-Bu	2-Cl	Cl	Cl	OCH ₂ CF ₃	i-Bu	2-Cl
Cl	Cl	OCF ₂ H	Me	2-Br	Cl	Cl	OCH ₂ CF ₃	Me	2-Br
Cl	Cl	OCF ₂ H	Et	2-Br	Cl	Cl	OCH ₂ CF ₃	Et	2-Br
Cl	Cl	OCF ₂ H	i-Pr	2-Br	Cl	Cl	OCH ₂ CF ₃	i-Pr	2-Br
Cl	Cl	OCF ₂ H	i-Bu	2-Br	Cl	Cl	OCH ₂ CF ₃	i-Bu	2-Br
Cl	Cl	OCF ₂ H	Me	2,6-di-Cl	Cl	Cl	OCH ₂ CF ₃	Me	2,6-di-Cl
Cl	Cl	OCF ₂ H	Et	2,6-di-Cl	Cl	Cl	OCH ₂ CF ₃	Et	2,6-di-Cl
Cl	Cl	OCF ₂ H	i-Pr	2,6-di-Cl	Cl	Cl	OCH ₂ CF ₃	i-Pr	2,6-di-Cl
Cl	Cl	OCF ₂ H	i-Bu	2,6-di-Cl	Cl	Cl	OCH ₂ CF ₃	i-Bu	2,6-di-Cl

Tabla 3



00008 71

R^1	R^2	R^3	R^4	Y_m	R^1	R^2	R^3	R^4	Y_m
Me	Cl	Cl	H	2-Cl	Me	Cl	Cl	H	2,6-di-Cl
Me	Cl	Cl	propargil	2-Cl	Me	Cl	Cl	propargil	2,6-di-Cl
Me	Cl	Cl	alil	2-Cl	Me	Cl	Cl	alil	2,6-di-Cl
Me	Cl	Cl	CH ₂ CN	2-Cl	Me	Cl	Cl	CH ₂ CN	2,6-di-Cl
Me	Cl	Cl	CH(Me)CH ₂ SMe	2-Cl	Me	Cl	Cl	CH(Me)CH ₂ SMe	2,6-di-Cl
Me	Cl	Cl	C(Me) ₂ CH ₂ SMe	2-Cl	Me	Cl	Cl	C(Me) ₂ CH ₂ SMe	2,6-di-Cl
Me	Cl	Br	H	2-Cl	Me	Cl	Br	H	2,6-di-Cl
Me	Cl	Br	propargil	2-Cl	Me	Cl	Br	propargil	2,6-di-Cl
Me	Cl	Br	alil	2-Cl	Me	Cl	Br	alil	2,6-di-Cl
Me	Cl	Br	CH ₂ CN	2-Cl	Me	Cl	Br	CH ₂ CN	2,6-di-Cl
Me	Cl	Br	CH(Me)CH ₂ SMe	2-Cl	Me	Cl	Br	CH(Me)CH ₂ SMe	2,6-di-Cl
Me	Cl	Br	C(Me) ₂ CH ₂ SMe	2-Cl	Me	Cl	CF ₃	C(Me) ₂ CH ₂ SMe	2,6-di-Cl
Me	Cl	CF ₃	H	2-Cl	Me	Cl	CF ₃	H	2,6-di-Cl
Me	Cl	CF ₃	propargil	2-Cl	Me	Cl	CF ₃	propargil	2,6-di-Cl
Me	Cl	CF ₃	alil	2-Cl	Me	Cl	CF ₃	alil	2,6-di-Cl
Me	Cl	CF ₃	CH ₂ CN	2-Cl	Me	Cl	CF ₃	CH ₂ CN	2,6-di-Cl
Me	Cl	CF ₃	CH(Me)CH ₂ SMe	2-Cl	Me	Cl	CF ₃	CH(Me)CH ₂ SMe	2,6-di-Cl
Me	Cl	CF ₃	C(Me) ₂ CH ₂ SMe	2-Cl	Me	CN	Cl	C(Me) ₂ CH ₂ SMe	2,6-di-Cl
Me	CN	Cl	H	2-Cl	Me	CN	Cl	H	2,6-di-Cl
Me	CN	Cl	propargil	2-Cl	Me	CN	Cl	propargil	2,6-di-Cl
Me	CN	Cl	alil	2-Cl	Me	CN	Cl	alil	2,6-di-Cl
Me	CN	Cl	CH ₂ CN	2-Cl	Me	CN	Cl	CH ₂ CN	2,6-di-Cl
Me	CN	Cl	CH(Me)CH ₂ SMe	2-Cl	Me	CN	Cl	CH(Me)CH ₂ SMe	2,6-di-Cl
Me	CN	Cl	C(Me) ₂ CH ₂ SMe	2-Cl	Me	CN	Cl	C(Me) ₂ CH ₂ SMe	2,6-di-Cl
Me	CN	Br	H	2-Cl	Me	CN	Br	H	2,6-di-Cl
Me	CN	Br	propargil	2-Cl	Me	CN	Br	propargil	2,6-di-Cl
Me	CN	Br	alil	2-Cl	Me	CN	Br	alil	2,6-di-Cl

R^1	R^2	R^3	R^4	Y_m	R^1	R^2	R^3	R^4	Y_m
Me	CN	Br	CH ₂ CN	2-Cl	Me	CN	Br	CH ₂ CN	2,6-di-Cl
Me	CN	Br	CH(M)CH ₂ SMe	2-Cl	Me	CN	Br	CH(Me)CH ₂ SMe	2,6-di-Cl
Me	CN	Br	C(Me) ₂ CH ₂ SMe	2-Cl	Me	CN	Br	C(Me) ₂ CH ₂ SMe	2,6-di-Cl
Me	CN	CF ₃	H	2-Cl	Me	CN	CF ₃	H	2,6-di-Cl
Me	CN	CF ₃	Propargil	2-Cl	Me	CN	CF ₃	propargil	2,6-di-Cl
Me	CN	CF ₃	alil	2-Cl	Me	CN	CF ₃	alil	2,6-di-Cl
Me	CN	CF ₃	CH ₂ CN	2-Cl	Me	CN	CF ₃	CH ₂ CN	2,6-di-Cl
Me	CN	CF ₃	CH(Me)CH ₂ SMe	2-Cl	Me	CN	CF ₃	CH(Me)CH ₂ SMe	2,6-di-Cl
Me	CN	CF ₃	C(Me) ₂ CH ₂ SMe	2-Cl	Me	CN	CF ₃	C(Me) ₂ CH ₂ SMe	2,6-di-Cl

Cl	Cl	Cl	H	2-Cl	Cl	Cl	Cl	H	2,6-di-Cl
Cl	Cl	Cl	propargil	2-Cl	Cl	Cl	Cl	propargil	2,6-di-Cl
Cl	Cl	Cl	Alil	2-Cl	Cl	Cl	Cl	alil	2,6-di-Cl
Cl	Cl	Cl	CH ₂ CN	2-Cl	Cl	Cl	Cl	CH ₂ CN	2,6-di-Cl
Cl	Cl	Cl	CH(Me)CH ₂ SMe	2-Cl	Cl	Cl	Cl	CH(Me)CH ₂ SMe	2,6-di-Cl
Cl	Cl	Cl	C(Me) ₂ CH ₂ SMe	2-Cl	Cl	Cl	Cl	C(Me) ₂ CH ₂ SMe	2,6-di-Cl
Cl	Cl	Br	H	2-Cl	Cl	Cl	Br	H	2,6-di-Cl
Cl	Cl	Br	propargil	2-Cl	Cl	Cl	Br	propargil	2,6-di-Cl
Cl	Cl	Br	Alil	2-Cl	Cl	Cl	Br	alil	2,6-di-Cl
Cl	Cl	Br	CH ₂ CN	2-Cl	Cl	Cl	Br	CH ₂ CN	2,6-di-Cl
Cl	Cl	Br	CH(Me)CH ₂ SMe	2-Cl	Cl	Cl	Br	CH(Me)CH ₂ SMe	2,6-di-Cl
Cl	Cl	Br	C(Me) ₂ CH ₂ SMe	2-Cl	Cl	Cl	CF ₃	C(Me) ₂ CH ₂ SMe	2,6-di-Cl
Cl	Cl	CF ₃	H	2-Cl	Cl	Cl	CF ₃	H	2,6-di-Cl
Cl	Cl	CF ₃	propargil	2-Cl	Cl	Cl	CF ₃	propargil	2,6-di-Cl
Cl	Cl	CF ₃	Alil	2-Cl	Cl	Cl	CF ₃	alil	2,6-di-Cl
Cl	Cl	CF ₃	CH ₂ CN	2-Cl	Cl	Cl	CF ₃	CH ₂ CN	2,6-di-Cl
Cl	Cl	CF ₃	CH(Me)CH ₂ SMe	2-Cl	Cl	Cl	CF ₃	CH(Me)CH ₂ SMe	2,6-di-Cl
Cl	Cl	CF ₃	C(Me) ₂ CH ₂ SMe	2-Cl	Cl	CN	Cl	C(Me) ₂ CH ₂ SMe	2,6-di-Cl

Formulación/Utilidad

Los compuestos de esta invención generalmente serán utilizados como una formulación o composición con un portador adecuado para uso agronómico o no agronómico que comprende por lo menos uno de un diluyente líquido, un diluyente sólido o un tensoactivo. Los ingredientes de la formulación o la composición se seleccionan para que sean consistentes con las propiedades físicas del ingrediente activo, el modo de aplicación y los factores ambientales tales como el tipo de suelo, humedad y temperatura. Las formulaciones útiles incluyen líquidos tales como soluciones (que incluyen concentrados emulsificables), suspensiones, emulsiones (que incluyen microemulsiones y/o suspoemulsiones) y similares que opcionalmente pueden ser espesados en geles. Las

formulaciones útiles además incluyen sólidos tales como polvos, gránulos, bolitas, tabletas, películas y similares que pueden ser dispersables en agua ("humectables") o solubles con agua. El ingrediente activo puede ser (micro)encapsulado y adicionalmente formado en una suspensión o formulación sólida; alternativamente la formulación completa del ingrediente activo puede ser encapsulada (o "recubierta"). La encapsulación puede controlar o retardar el suministro del ingrediente activo. Las formulaciones rociables pueden ser extendidas en medios adecuados y usadas en volúmenes de rociado desde cerca de uno a varios cientos de litros por hectárea. Las composiciones de alta fuerza son principalmente usadas como intermedios para formulaciones adicionales.

Las formulaciones típicamente contendrán cantidades efectivas del ingrediente activo, y por lo menos un diluyente líquido, un diluyente sólido o tensoactivo dentro de los siguientes rangos aproximados que se agregan hasta llegar a un 100 por ciento en peso.

	Por ciento en Peso		
	<u>Ingrediente</u>	<u>Diluyente</u>	<u>Tensoactivo</u>
	<u>Activo</u>		
Gránulos, Tabletetas y Polvos	5-90	0-94	1-15
Dispersables en Agua y			
Solubles en Agua			
Suspensiones, Emulsiones,	5-50	40-95	0-15
Soluciones (que incluyen			
Concentrados Emulsificables)			

.. ~~page 34~~

Polvos	1-25	70-99	0-5
Gránulos y Bolitas	0,01-99	5-99,99	0-15
Composiciones de Alta Fuerza	90-99	0-10	0-2

Los diluyentes típicos sólidos se describen en Watkins, et al., *Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers*, 2nd Ed., Dorland Books, Caldwell, New Jersey. Los diluyentes líquidos típicos se describen en Marsden, *Solvents Guide*, 2nd Ed., Interscience, New York, 1950. *McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual*, Allured Publ. Corp., Ridgewood, New Jersey, lo mismo que Sisely y Wood, *Encyclopedia of Surface Active Agents*, Chemical Publ. Co., Inc., New York, 1964, lista de tensoactivos y usos recomendados. Todas las formulaciones pueden contener cantidades menores de aditivos para reducir el espumado, la formación de tortas, la corrosión, crecimiento microbiológico, y similares, o espesantes para incrementar la viscosidad.

Los tensoactivos incluyen, por ejemplo, alcoholes polietoxilatados, alquifenoles polietoxilatados, ésteres de ácidos grasos de sorbitan polietoxilatados, sulfosuccinatos de dialquilo, sulfatos de alquilo, sulfonatos de alquilbenceno, organosiliconas, N,N-dialquiltauratos, sulfonatos de lignino, condensados de formaldehído de sulfonato de naftaleno, policarboxilatos, y copolímeros de bloque polioxietileno/polioxipropileno. Los diluyentes sólidos incluyen, por ejemplo, arcillas tales como bentonita, montmorillonita, atapulgita y caolín, almidón, azúcar,

.. ~~page~~ 75

silíce, talco, tierras de diatomáceas, urea, carbonato de calcio, carbonato de sodio y bicarbonato de sodio, y sulfato de sodio. Los diluyentes líquidos incluyen, por ejemplo, agua, N,N-dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo, N-alquirlpirrolidona, etilen glicol, propilen glicol, parafinas, alquirlbencenos, alquirlnaftalenos, aceites de oliva, castor, linaza, tung, ajonjolí, maíz, maní, semilla de algodón. soya, nabo y coco, ésteres de ácidos grasos, cetonas tales como ciclohexanona, 2-heptanona, isoforona y 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona, y alcoholes tales como metanol, ciclohexanol, decanol y alcohol de tetrahidrofurfurilo.

Las formulaciones útiles de esta invención también pueden incluir materiales conocidos como auxiliares de formulación tales como antiespumantes, formadores de película y tinturas y que son bien conocidos por aquellos versados en la técnica.

Los antiespumantes pueden incluir líquidos dispersables en agua que comprenden poliorganosiloxanos como Rhodorsil 415. Los formadores de película pueden incluir acetatos de polivinilo, copolímeros de acetato de polivinilo, copolímeros de polivinilpirrolidona-acetato de vinilo, alcoholes de polivinilo, copolímeros de alcohol de polivinilo y ceras. Las tinturas pueden incluir composiciones colorantes líquidas dispersables en agua, tales como el Colorante Rojo Pro-Ized®. Una persona versada en la técnica podrá apreciar que esta es una lista no exhaustiva de auxiliares de formulación.

~~00101~~ 76

Ejemplos adecuado de auxiliares de formulación incluyen aquellos listados aquí y aquellos listados en McCutcheon's 2001, volumen 2: McCutcheon's 2001, Volume 2: Functional Materials, publicado por MC Publishing Company y la Publicación PCT WO 03/024222.

Las soluciones, que incluyen concentrados emulsificables, pueden ser preparadas por simplemente mezclar los ingredientes. Los polvos pueden ser preparados por medio de mezclado y, usualmente molido como en un molino de martillo o en un molino de energía fluida. Las suspensiones son usualmente preparadas mediante moler en húmedo; ver, por ejemplo, la Patente Estadounidense 3,060,084. Los gránulos y pepitas pueden ser preparadas por medio de rociado del material activo sobre portadores granulados preformados o mediante técnicas de aglomeración. Ver Browning, "Agglomeration", *Chemical Engineering*, Diciembre 4, 1967, pp 147-48, *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, 4ta Ed., McGraw-Hill, New York, 1963, páginas 8-57 y siguientes, y la Publicación PCT WO 91/13546. Las pepitas pueden ser preparadas según se describió en la Patente Estadounidense 4,172,714. Los gránulos dispersables en agua y solubles en agua pueden ser preparados como se enseña en las Patentes Estadounidenses 4,144,050, 3,920,442 y la Patente DE 3,246,493. Las tabletas pueden ser preparadas como se enseña en las Patentes Estadounidenses Nos. 5,180,587, 5,232,701 y 5,208,030. Las películas pueden ser preparadas como se enseña en la GB 2,095,558 y la U.S. 3,299, 566.

~~AD1A?~~ 77

Para información adicional con respecto a la técnica de formulación, ver T.S. Woods, "The Formulator's Toolbox-Product Forms for Modern Agriculture" en *Pesticide Chemistry y Bioscience, The Food-Environment Challenge*, T. Brooks y T.R. Roberts, Eds., Proceedings of the 9th International Congress on Pesticide Chemistry, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1999, pp. 120-133. Ver también la U.S. 3,235,361, Columna 6, línea 16 a Columna 7, línea 19 y los Ejemplos 10-41; la U.S. 3,309,192, columna 5, línea 43 a Columna 7, línea 62 y los Ejemplos 8, 12, 15, 39, 41, 52, 53, 58, 132, 138-140, 162-164, 166, 167 y 169-182; la U.S. 2,891,855, columna 3, línea 66 a columna 5, línea 17 y los Ejemplos 1-4; Klingman, *Weed Control as a Science*, John Wiley y Sons, Inc., New York, 1961, pp 81-96; Hance et al., *Weed Control Handbook*, 8t Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1989; *Developments in formulation technology*, PJB Publications, Richmond, UK, 2000.

En los siguiente Ejemplos, todos los porcentajes se dan en peso y todas las formulaciones se preparan de maneras convencionales. Los números de compuestos se refieren a los compuestos en el Índice de Tabla A.

Ejemplo A

Polvo Humectable

Compuesto 1	65,0%
Dodecilfenol polietilen glicol	2,0%

.. ~~anex~~ 78

éter

Ligninsulfonato de sodio	4,0%
Silicoaluminato de sodio	6,0%
Montmorillonita (calcinada)	23,0%

Ejemplo BGránulo

Compuesto 1	10,0%
Gránulos de atapulgita (materia volátil baja, 0,71/0,30 mm; U.S.S. No. 25-50 tamices)	90,0%

Ejemplo CGránulos extruidos

Compuesto 1	25,0%
Sulfato de sodio anhidro	10,0%
Ligninsulfonato de calcio crudo	5,0%
Alquilnaftalenosulfonato de sodio	1,0%
Bentonita de magnesio/calcio	59,0%

Ejemplo DConcentrado emulsificable

Compuesto 1	20,0%
Mezcla de sulfonatos solubles en aceite y éteres de polioxietileno	10,0%
Isoforona	70,0%

Ejemplo EGránulo

Compuesto 1	0,5%
Celulosa	2,5%
lactosa	4,0%
Harina de maíz	93,0%

... NP117 79

Los compuestos de esta invención se caracterizan por patrones metabólicos y/o residuales del suelo y exhibe una actividad que controla un espectro de plagas invertebradas agronómicas y no agronómicas. Los compuestos de esta invención también se caracterizan por una sistemisidad favorable foliar y de suelo, aplicadas en plantas que exhiben translocación para proteger el follaje y otras partes de la planta que no están en contacto directo con las composiciones insecticidas que comprenden los compuestos. De la presente invención. (En el contexto de esta descripción "control de plagas invertebradas" significa la inhibición del desarrollo de plagas invertebradas (que incluyen mortalidad) que causa reducción significativa en la alimentación y otros daños causadas por las plagas; expresiones relacionadas como se define análogamente). Como se refiere en esta divulgación el término "plaga invertebrada" incluye artrópodos, gastrópodos y nemátodos de importancia económica como plagas. El término "artrópodo" incluye insectos, ácaros, arañas, escorpiones, ciempiés, milpiés, cochinillas y escutigeras. El término "gastrópodo" incluye caracoles, babosas, y otros Estilomatófora. El término "nematodo" incluye todos los helmintos, tales como: lombrices, dinofilaria, y nemátodos fitófagos (Nemátoda), gusanos planos (Tremátoda), Acantocefala, y tenias (Cestoda). Aquellos versados en la técnica reconocerán que no todos los compuestos son igualmente efectivos contra todas las plagas. Los compuestos de esta invención exhiben actividad contra plagas no agronómicas y agronómicas económicamente importantes. El

término "agronómico" se refiere a la producción de cultivos de campo tales como para alimentos y fibras e incluyen el crecimiento de cultivos de cereales (por ejemplo, trigo, avena, cebada, centeno, arroz, maíz), granos de soya, cultivos de hortaliza (por ejemplo lechuga, col, tomates, frijoles), papas, papas dulces, uvas, algodón, y frutas árboles (por ejemplo, manzanas, frutas duras y frutas cítricas). El término "no agronómico" se refiere a otros horticultivos (por ejemplo, bosques, invernaderos, viveros o plantas no ornamentales que no crecen en un campo), salud pública (humana) y animal (mascotas, material vivo, aves, animales no domesticados tales como animales en la naturaleza) por medio de controlar las plagas de vectores de enfermedades tales como piojos, pulgas y mosquitos, plagas o aplicaciones de productos almacenados de estructura doméstica y comercial. Por razones del espectro y la importancia económica de las plagas invertebradas, la protección (del daño causado por plagas invertebradas) de cultivos agronómicos de algodón, maíz, soya, arroz, cultivos de hortalizas, papa, papa dulce, uvas y árboles frutales por medio de controlar las plagas invertebradas son una modalidad de la invención. Las plagas agronómicas o no agronómicas incluyen larvas del orden Lepidoptera, tales como gusano cogollero, gusano cortador, largatas, y heliotinas en la familia de los Noctuidae (por ejemplo gusano cogollero (*Spodoptera fugiperda* J.E. Smith), gusano verde cogollero (*Spodoptera exigua* Hübner), gusano negro trozador (*Agrotis ipsilon* Hufnagel), largata del girasol (*Trichoplusia ni*

Hübner), gusano del cogollo del tabaco (*Heliothis virescens* Fabricius)); gusano perforador, oruga de vaina, oruga tejedora, orugas de abeto, oruga de col y polillas de la familia Piralidae (por ejemplo, gusano perforador del maíz europeo (*Ostrinia nubilalis* Hübner), gusano naranja navel (*Amyelois transitella* Walker), oruga tejedora de la raíz del maíz (*Crambus caliginosellus* Clemens), gusano tejedor del césped (*Herpetogramma licarsisalis* Walker)); enrolladores de hoja, oruga de las yemas, oruga de las semillas, y orugas de los frutos en la familia Tortricidae (por ejemplo, agusanado de las nueces (*Cydia pomonella* Linnaeus), gusano de la uva (*Endopiza viteana* Clemens), gusano del duraznero (*Grapholita molesta* Busck)); y muchos otros lepidópteros económicamente importantes (por ejemplo, gusano lomo de diamante (*Plutella xylostella* Linnaeus), gusano rosado del algodón (*Pectinophora gossypiella* Saunders), largata peluda (*Lymantria dispar* Linnaeus)); ninfas y adultos del orden Blattodea que incluyen cucarachas de las familias Blattellidae y Blattidae (por ejemplo, cucaracha oriental (*Blatta orientalis* Linnaeus), la cucaracha Asiática (*Blattella asahinai* Mizukubo), la cucaracha Alemana (*Blattella germanica* Linnaeus), la cucaracha estriada (*Supella longipalpa* Fabricius), la cucaracha Americana (*Periplaneta americana* Linnaeus), la cucaracha marrón (*Periplaneta brunnea* Burmeister), la cucaracha de la madera (*Leucophaea maderae* Fabricius)); larvas y adultos que se alimentan de hojas del orden Coleoptera que incluyen gorgojos de las familias Anthribidae, Bruchidae, y Curculionidae (por ejemplo, al

. ~~00107~~ 82

picudo algodonero (*Anthonomus grandis* Boheman), el picudo acuático (*Lissorhoptrus oryzophilus* Kuschel), el gorgojo de los graneros (*Sitophilus granarius* Linnaeus), el piduco del arroz (*Sitophilus oryzae* Linnaeus)); pulguillas, tortuguilla de las cucurbitáceas, gusano de la raíz, criocero de hojas, escarabajo de la papa, y minador de hojas en la familia Chrysomelidae (por ejemplo, el escarabajo de la papa de Colorado (*Leptinotarsa decemlineata* Say), gusano del maíz del oeste (*Diabrotica virgifera virgifera* LeConte)); abejorros y otros escarabajos de la familia Scarabaeidae (por ejemplo, Escarabajo japonés (*Popillia japonica* Newman) y escarabajo europeo (*Whizotrogus majalis* Razoumowsky)); Antreno de la familia Dermestidae; gusano de alambre de la familia Elateridae; escarabajo perforador de la familia Scolytidae y gorgojo de la harina Tenebrionidae. Adicionalmente las plagas agronómicas y no agronómicas incluyen: adultos y larvas del orden Dermaptera que incluyen tijeretas de la familia de la familia Forficulidae (por ejemplo, la tijereta europea (*Forficula auricularia* Linnaeus), la tijereta negra (*Chelisoches morio* Fabricius)); adultos y ninfas de los órdenes Hemiptera y Homoptera tales como, chinches de plantas de la familia Miridae, cigarras de la familia Cicadidae, cigarras (por ejemplo, *Empoasca* spp.) de la familia Cicadellidae, salta hojas de las familias Fulgoroidae y Delphacidae, salta árboles de la familia Membracidae, pulguillas de la familia Psyllidae, mosca blanca de la familia Aleyrodidae, áfidos de la familia Aphididae, filoxera de la familia Phylloxeridae, chinche de la harina de la

~~nn148~~ 83

familia Pseudococcidae, ácaros de las familias Coccidae, Diaspididae y Margarodidae, insecto de encaje de la familia Tingidae, chinche hediondo de la familia Pentatomidae, chinche de armadura (por ejemplo, *Blissus* spp.) y otros chinches de semillas de la familia Lygaeidae, cigarras de la familia Cercopidae chinche de la calabaza de la familia Coreidae, y chinche tintórea y chinche manchador y de la familia Pyrrhocoridae. También están incluidas en las plagas agronómicas y no agronómicas adultos y larvas del orden Acari (ácaros) tales como ácaros araña y ácaros rojos en la familia Tetranychidae (por ejemplo, Ácaro rojo europeo (*Panonychus ulmi* Koch), araña roja (*Tetranychus urticae* Koch), el ácaro de McDaniel (*Tetranychus mcdanieli* McGregor)), ácaros planos en la familia Tenuipalpidae (por ejemplo, el ácaro plano del cítrico (*Brevipalpus lewisi* McGregor)), ácaros del moho y de retoños en la familia Eriophyidae y otros ácaros que se alimentan de hojas y ácaros importantes en la salud humana y animal, es decir, ácaros del polvo en la familia Epidermoptidae, ácaros de folículos en la familia Demodicidae, ácaros de granos en la familia Glycyphagidae, garrapatas en el orden de Ixodidae (por ejemplo, garrapata del corzo (*Ixodes scapularis* Say), garrapata de la parálisis australiana (*Ixodes holocyclus* Neumann), Garrapata de perro americano (*Dermacentor variabilis* Say), garrapata de la estrella sola (*Anzoblyomma americanum* Linnaeus) y ácaros de sarna y prurito en las familias Psoroptidae, Pyemotidae, y Sarcoptidae; adultos e inmaduros del orden Orthoptera que incluyen langostas, acridido y grillos (por ejemplo,

langostas migratorias (por ejemplo, *Melanoplus sanguinipes* Fabricius, *M. differentialis* Thomas), Langosta americana (por ejemplo, *Schistocerca americana* Drury), langosta del desierto (*Schistocerca gregaria* Forskal), langosta migratoria (*Locusta migratoria* Linnaeus), grillo casero (*Acheta domesticus* Linnaeus), alacrán cebollero (*Gryllotalpa* spp.); adultos e inmaduros del orden Diptera que incluyen minadores de hojas, mosquilla, mosca de frutas (Tephritidae), mosca pegajosa (por ejemplo, *Oscinella frit* Linnaeus), larvas del suelo, mosca doméstica (por ejemplo, *Musca domestica* Linnaeus), moscas domésticas menores (por ejemplo, *Fannia canicularis* Linnaeus, *F. femoralis* Stein), mosca de los establos (por ejemplo, *Stomoxys calcitrans* Linnaeus), moscas de cara, moscas de cuerno, mosca azul de la carne (por ejemplo, *Chrysomya* spp., *Phormia* spp.), y otras plagas de moscas voladoras, mosca del caballo (por ejemplo, *Tabanus* spp.), estro (por ejemplo, *Gastrophilus* Spp. *Oestrus* spp.), larva de tábano (por ejemplo, *Hypoderma* spp.), mosca de la tularemia (por ejemplo, *Chrysops* spp.), keds (por ejemplo, *Melophagus ovinus* Linnaeus) y otros Brachyceras, mosquitos (por ejemplo, *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp.), mosquito negro (por ejemplo, *Prosimulium* spp., *Simulium* spp.), mosquilla, pulga de arena, esciaridos, y otros Nematocera; adultos e inmaduros del orden Thysanoptera que incluyen piojo de la cebolla (*Thrips tabaci* Lindeman), y otros piojos que se alimentan de hojas; plagas de insectos del orden Hymenoptera que incluyen hormigas (por ejemplo, hormiga roja carpintera (*Camponotus ferrugineus* Fabricius), hormiga negra carpintera (*Camponotus*

. ~~001:0~~ 85

pennsylvanicus De Geer), hormiga faraón (*Monomorium pharaonis* Linnaeus), hormiga pequeña brava (*Wasmannia auropunctata* Roger), hormiga brava (*Solenopsis geminata* Fabricius), hormiga roja brava importada (*Solenopsis invicta* Buren), hormiga Argentina (*Iridomyrmex humilis* Mayr), hormiga loca (*Paratrechina longicornis* Latreille), hormiga de pavimento (*Tetramorium caespitum* Linnaeus), hormiga del maizal (*Lasius alienus* Förster), hormiga doméstica olorosa (*Tapinoma sessile* Say)), abejas (que incluyen abejas carpinteras), avispa, vespula y avispa (*Neodiprion* spp.; *Cephus* spp.); plagas de insectos del orden Isoptera que incluyen la termita subterránea de oriente (*Reticulitermes flavipes* Kollar), termita subterránea de occidente (*Reticulitermes hesperus* Banks), termita subterránea de Formosa (*Coptotermes formosanus* Shiraki), termita de madera seca de la india (*Incisitermes immigrans* Snyder) y otras termitas de importancia económica; plagas de insectos del orden Thysanura tales como la lepidisma (*Lepisma saccharina* Linnaeus) y insecto del fuego (*Shermobia domestica* Packard); plagas de insectos del orden Mallophaga y que incluyen el piojo de la cabeza (*Pediculus humanus capitis* De Geer), piojo del cuerpo (*Pediculus humanus humanus* Linnaeus), piojo del cuerpo de la gallina (*Menacanthus stramineus* Nitsch), piojo de los cánidos (*Trichodectes canis* De Geer), piojo de la celulosa (*Goniocotes gallinae* De Geer), piojo del cuerpo de los lanares (*Bovicola ovis* Schrank), piojo de los vacunos (*Haematopinus eurysternus* Nitsch), piojo de los bovinos (*Linognathus vituli* Linnaeus) y otros piojos parásitos

chupadores y masticadores que atacan al hombre y los animales; plagas de insectos del orden Siphonoptera que incluyen la pulga oriental de rata (*Xenopsylla cheopis* Rothschild), pulga del gato (*Ctenocephalides felis* Bouche), pulga del perro (*Ctenocephalides canis* Curtis), pulga de la gallina (*Ceratophyllus gallinae* Schrank), pulga pegajosa (*Echidnophaga gallinacea* Westwood), pulga de humanos (*Pulex irritans* Linnaeus) y otras pulgas que afligen a los mamíferos y aves. Plagas de invertebrados adicionales cubiertos incluyen: arañas del orden Araneae tales como la araña reclusa marrón (*Loxosceles reclusa* Gertsch & Mulaik) y la araña viuda negra (*Latrodectus mactans* Fabricius), y ciempiés en el orden Scutigeromorpha tales como el ciempiés doméstico (*Scutigera coleophata* Linnaeus). Los compuestos de la presente invención también tienen actividad sobre miembros de las clases Nematoda, Cestoda, Trematoda, y Acanthocephala que incluyen miembros económicamente importantes de los órdenes Strongilida, Ascaridida, Oxiurida, Rabditida, Spirurida, y Enoplida tales como pero no limitados a plagas agrícolas económicamente importantes (es decir nemátodos de la raíz en el género *Meloidogyne*, nematodo de los prados en el género *Pratylenchus*, nemátodos rechonchos de la raíz en el género *TrichodCorus*, etc.) y plagas de la salud humana y animal (es decir todos los platija, tenia, y áscaris, y, tales como *Strongylus vulgaris* en caballos, *Toxocara caris* en perros, *Haemonchus coaztortus* en ovejas, *Dirofilaria immitis* Leidy en perros, *Aroplocephala perfoliata* en caballos, *Fasciola hepatica* Linnaeus en rumiantes, etc.).

.. ~~10112~~ 87

Los compuestos de la invención muestran una actividad particularmente alta contra plagas en el orden Lepidoptera (por ejemplo, *Alabama argillacea* Hübner (gusano de la hoja de algodón), *Archips argyrospila* Walker (enrollador de hoja de árbol frutal), *A. rosana* Linnaeus (Enrollador de hoja europeo) y otras especies *Archips*, *Chilo suppressalis* Walker (perforador del tallo de arroz), *Cnaphalocrosis medinalis* Guenee (enrollador de la hoja de arroz), *Crambus caliginosellus* Clemens (gusano tejedor de la raíz del maíz), *Crambus teterrellus* Zincken (gusano tejedor del césped), *Cydia pomonella* Linnaeus (gusano de las nueces), *Earias insulana* Boisduval (gusano perforador del algodón), *Earias vittella* Fabricius (gusano rosado del algodnero), *Helicoverpa armigera* Hübner (gusano bellotero del algodón), *Helicoverpa zea* Boddie (gusano de la bellota del maíz), *Heliothis virescens* Fabricius (gusano del maíz), *Herpetogramma licarsisalis* Walker (palomilla), *Lobesia botrana* Denis & Schiffermüller (gusano de la uva), *Pectinophora gossypiella* Saunders (gusano rosado del algodnero), *Phyllocnistis citrella* Stainton (minador de hojas cítricas), *Pieris brassicae* Linnaeus (mariposa blanca grande), *Pieris rapae* Linnaeus (mariposa blanca pequeña), *Plutella xylostella* Linnaeus (gusano lomo de diamante), *Spodoptera exigua* Hübner (gusano verde cogollero), *Spodoptera litura* Fabricius (gusano negro, rosquilla negra), *Spodoptera frugiperda* J. E. Smith (gusano cogollero), *Trichoplusia ni* Hübner (largata del girasol) y *Tuta absoluta* Meyrick (minador

. net 13

88

de la hoja del tomate)). Los compuestos de la invención también tienen actividad significativa comercialmente sobre los miembros del orden Homoptera que incluyen: *Acyrtosiphon pisum* Harris (pulgón del guisante), *Aphis craccivora* Koch (áfido), *Aphis fabae* Scopoli (pulgón del guisante negro), *Aphis gossypii* Glover (pulgón del algodón), *Aphis pomi* De Geer (pulgón verde del manzano), *Aphis spiraeicola* Patch (pulgón spirea), *Aulacorthura solani* Kaltenbach (pulgón de la patata), *Chaetosiphon fragaefolii* Cockerell (pulgón del fresal), *Diuraphis noxia* Kurdjumov/Mordvilko (pulgón ruso del trigo), *Dysaphis plantaginea* Paaserini (pulgón rojo del manzano), *Eriosoma lanigerum* Hausmann (pulgón lanudo), *Hyalopterus pruni* Geoffroy (pulgón ceroso del ciruelo), *Lipaphis erysimi* Kaltenbach (pulgón del nabo), *Metopolophium dirrhodum* Walker (pulgón del cereal), *Macrosiphum euphorbiae* Thomas (pulgón de la patata), *Myzus persicae* Sulzer (pulgón verde del duraznero, pulgón gris del melocotón), *Nasonovia ribisnigri* Mosley (pulgón de la lechuga), *Pemphigus* spp. (pulgón de la raíz y áfido productor de agallas), *Rhopalosiphum maidis* Fitch (pulgones de la hoja del maíz), *Rhopalosiphum padi* Linnaeus (pulgón verde de la avena), *Schizaphis graminum* Rondani (chinche verde), *Sitobion avenae* Fabricius (pulgón del trigo), *Therioaphis maculata* Buckton (pulgón manchado de la alfalfa), *Toxoptera aurantii* Boyer de Fonscolombe (pulgón negro del naranjo), y *Toxoptera citricida* Kirkaldy (pulgón marrón del naranjo); *Adelges* spp. (adelgidos); *Phylloxera devastatrix* Pergande (filoxera pecana); *Bemisia tabaci* Gennadius (mosca blanca, mosca blanca

natty 89

de la papa), *Bemisia argentifolii* Bellows & Perring (mosca blanca), *Dialeurodes citri* Ashmead (mosca blanca del cítrico) y *Trialeurodes vaporariorum* Westwood (mosca blanca de invernadero); *Empoasca fabae* Harris (salta hojas de la papa), *Laodelphax striatellus* Fallen (salta hoja marrón pequeña), *Macrolestes quadrilineatus* Forbes (salta hoja del áster), *Nephotettix cincticeps* Uhler (saltahojas verde), *Nephotettix nigropictus* Stål (salta hojas del arroz), *Nilaparvata lugens* Stål (salta hojas del arroz), *Peregrinus maidis* Ashmead (salta hojas del maíz), *Sogatella ficrcifera* Horvath (salta hojas de lomo blanco), *Sogatodes orizicola* Muir (sogatas), *Typhlocyba pomaria* McAtee (salta hojas del manzano blanco), *Erythroneoura* spp. (saltahojas de la uva); *Magicidada septendecim* Linnaeus (cigarra periódica); *Icerya purchasi* Maskell (cochinilla australiana), *Quadraspidiotus perniciosus* Comstock (piojo de San José); *Planococcus citri* Risso (cochinilla algodonosa); *Pseudococcus* spp. (otras cochinillas algodonas complejas); *Cacopsylla pyricola* Foerster (saltarilla del peral), *Trioza diospyri* Ashmead (pulguilla caqui). Estos compuestos también tienen actividad sobre miembros del orden Hemiptera que incluyen: *Acrosternum hilare* Say (chinche verde del algodón), *Anasa tristis* De Geer (chinche de calabaza), *Blissus leucopterus leucopterus* Say (chinche del prado), *Corythuca gossypii* Fabricius (chinche de encaje), *Cyrtopeltis modesta* Distant (chinche del tomate), *Dysdercus suturellus* Eric -Schäffer (chinche manchador), *Euchistus servus* Say (chinche manchador marron), *Euchistus variolarius* Palisot de Beauvois (chinche manchador hediondo),

.. ~~00115~~ 90

Graptosthetus spp. (complejos de chinches de semillas), *Leptoglossus corculus* Say (chinche de semilla de pino), *Lygus lineolaris* Palisot de Beauvois (chinche manchador), *Nezara viridula* Linnaeus (chinche verde del algodón), *Oebalus pugnax* Fabricius (chinche del arroz), *Oncopeltus fasciatus* Dallas (chinche grande lechoso), *Pseudatomoscelis seriatus* Reuter (pulga del algodón). Otros órdenes de insectos controlados por los compuestos de la invención que incluye Thysanoptera (por ejemplo, *Frankliniella occidentalis* Pergande (trips de flor del oeste), *Scirtothrips citri* Moulton (trips de los citros), *Sericothrips variabilis* Beach (trip de la soja), y *Tiarips tabaci* Lindeman (trip de la cebolla); y el orden Coleoptera (por ejemplo, *Leptinotarsa decemlineata* Say (escarabajo de la patata), *Epilachna varivestis* Mulsant (conchuela del frijol) y gusanos de alambre del género *Agriotes*, *Athous* o *Limonius*).

Los compuestos de esta invención también pueden ser mezclados con un o más de otros compuestos activos biológicamente o agentes biológicamente activos que incluyen insecticidas, fungicidas, nematocidas, bactericidas, acaricidas, reguladores del crecimiento tales como estimulantes de la raíz, quimioesterilantes, semiquímicos, repelentes, atrayentes, feromonas, estimulantes de la alimentación, otros compuestos biológicamente activos o bacterias entomopatógenicas, virus, u hongos para formar un pesticida multi-componente que de un espectro aun más amplio de utilidad agronómica y no agronómica. Así la presente

.. ~~80115~~ 91

invención también pertenece a una composición que comprende una cantidad biológicamente efectiva de un compuesto de fórmula 1 y una cantidad efectiva de por lo menos un compuesto adicional biológicamente activo o agente biológicamente activo y que puede comprender adicionalmente por lo menos uno entre un tensoactivo, un diluyente sólido o un diluyente líquido. Ejemplos de tales compuestos biológicamente activos o agentes biológicamente activos con los cuales los compuestos de esta invención que pueden ser formulados son: insecticidas tales como abamectin, acefato, acetamiprid, amidoflumet avermectina, azadirachtina, azinfos-metilo, bifentrina, bifenazato, bistrifluron, buprofezina, carbofurán, clorfenapir, clorfluazurón, clorpirifos, clorpirifos-metilo, cromafenozida, clotianidín, ciflutrina, beta-ciflutrina, cihalotrina, lambda-cihalotrina, cipermetrina, ciromazina, deltametrina, diafentiurón, diazinón, diflubenzurón, dimetoato, diofenolán, emamectina, endosulfán, esfenvalerato, etiprol, fenoticarb, fenoxicarb, fenpropatrina, fenvalerato, fipronil, flonicamid, flucitrinato, tau-fluvalinato, flufenerim flufenoxurón, fonopos, halofenozida, hexaflumurón, imidacloprid, indoxacarb, isofenfos, lufenurón, malatión, metaldehído, metamidofos, metidation, metomil, metopreno, metoxicloro, monocrotofos, metoxifenoza, nitiazina, novalurón, noviflumurón oxamilo, paratión, paratión-metilo, permetrina, forato, fosadona, fosmet, fosfamidona, pirimicarb, profenofos, pimetrozina, piridalilo, piriproxifen, rotenona, spinosad, spiromesifen, sulprofos, tebufenozida,

. RA117

92

teflubenzurón, teflutrina, terbufos, tetraclorvinfos, tiacloprid, tiametoxam, tiodicarb, tiosultap-sodio, tralometrina, triclorfón y triflumurón; fungicidas tales como acibenzolar, azoxistrobina, benomil, blastidicid-S, mezcla de Bordeaux (sulfato de cobre tribásico), bromuconazol, carpropamid, captafol, captan, carbendazim, cloroneb, clorotalonil, oxicloruro de cobre, sales de cobre, ciflufenamida, cimoxanila, ciproconazol, ciprodinil, (S)-3,5-dicloro-N-(3-cloro-1-etil-1-metil-2-oxopropil)-4-metilbenzamida (RH 7281), diclocimet (S-2900), diclomezina, dicloran, difenoconazol, (S)-3,5-dihidro-5-metil-2-(metiltio)-5-fenil-3-(fenilamina)-4H-imidazol-ona (RP407213), dimetomorf, dimoxistrobina, diniconazol, diniconazol-M, dodina, edifenfos, epoxiconazol, famoxadona, fenamidona, fenarimol, fenbuconazol, fencaramida (SZX0722), fenciclonil, fenpropidina, fenpropimorf, acetato de fentino, hidróxido de fentino, fluazinam, fludioxonil, flumetover (RPA 403397), flumorf/flumorlin (SYP-L190), fluoxastrobina (HEC 5725), fluquinconazol, flusilazol, flutolanil, flutriafol, folpet, fosetil-aluminio, furalaxilo, furametapir (S-82658), hexaconazol, ipconazol, iprobenfos, iprodiona, isoprotiolano, kasugamicina, kresoxim-metilo, mancozeb, maneb, mefenoxam, mepronil, metalaxil, metconazol, metominostrobin/fenominostrobin (SSF-126), metrafenona (AC375839), miclobutanil, neo-asozina (metanoarsonato férrico), nicofiben (BAS 510), orizastrobina, oxadixilo, penconazol, pencicurón, probenazol, procloraz, propamocarb, propiconazol, proquinazida (DPX-KQ926), protioconazol (JAU

6476), pirifenox, piraclostrobina, pirimetanil, piroquilón, quinoxifen, spiroxamina, azufre, tebuconazol, tetraconazol, tiabendazol, tifluzamida, tiofanato-metilo, tiram, tiadinil, triadimefon, triadimenol, triciclazol, trifloxistrobina, triticonazol, validamicina, vinclozolin; nematocidas tales como aldicarb, oxamil y fenamifos; bactericidas tales como estreptomicina; acaricidas tales como amitraz, quinometionat, clorobenzilato, cihexatina, dicofol, dienoclor, etoxazol, fenazaquina, óxido de fenbutatino, fenpropatrina, fenpiroximato, hexitiazox, propargita, piridaben y tebufenpirad; y agente biológicos tales como *Bacillus thuringiensis* que incluyen ssp. *aizawai* y *kurstaki*, *Bacillus thurangiensis* delta endotoxina, baculovirus, y bacteria entomopatogénica, virus y hongos. Los compuestos de esta invención y las composiciones de los mismos pueden ser aplicados a plantas transformadas genéticamente para expresar las proteínas tóxicas para plagas invertebradas (tales como toxina de *Bacillus thuringiensis*). El efecto de los compuestos de control de plagas invertebradas aplicadas exógenamente de esta invención pueden ser sinérgicos con las proteínas de toxinas expresadas.

Una referencia general para estos protectores agrícolas es *The Pesticide Manual, 12th Edition*, C. D. S. Tomlina, Ed., British Crop Protection Council, Farnham, Surrey, U. K., 2000.

Una modalidad de los insecticidas y acaricidas para mezclarse con los compuestos de esta invención incluyen los piretroides tales como acetamiprid, cipermetrina, cihalotrina, ciflutrina, beta-ciflutrina, esfenvalerato, fenvalerato y tralometrina; carbamatos tales como fenotricarb, metomil, oxamil y tiodicarb; neonicotinoides tales como clotianidina, imidacloprid y tiacloprid; bloqueadores de canal de sodio neuronal tales como indoxacarb; lactonas macrocíclicas insecticidas tales como espinosad, abamectina, avermectina y emamectina; antagonistas del ácido γ -aminobutírico (GABA) tales como endosulfan, etiprol y fipronil; ureas insecticidas tales como flufenoxuron y triflumuron; imitadores de hormona juvenil tales como diofenolan y piriproxifen; pimetrozina; y amitraz. Una modalidad de los agentes biológicos para ser mezclados con los compuestos de esta invención incluyen la endotoxina delta del *Bacillus thuringiensis* y *Bacillus thuringiensis* lo mismo que los insecticidas virales modificados genéticamente y de ocurrencia natural que incluyen miembros de la familia Baculoviridae lo mismo que hongos entomófagos.

Otra modalidad de las mezclas incluyen una mezcla de un compuesto de esta invención con acetamiprid; una mezcla de un compuesto de esta invención con cihalotrina; una mezcla de un compuesto de esta invención con beta-ciflutrina; una mezcla de un compuesto de esta invención con esfenvalerato; una mezcla de un compuesto de esta invención con metomil; una mezcla de un compuesto de esta invención con imidacloprid;

.. ~~00128~~ 95

una mezcla de un compuesto de esta invención con tiacloprid;
una mezcla de un compuesto de esta invención con indoxacarb;
una mezcla de un compuesto de esta invención con abamectina;
una mezcla de un compuesto de esta invención con endosulfan;
una mezcla de un compuesto de esta invención con etiprol; una
mezcla de un compuesto de esta invención con fipronil; una
mezcla de un compuesto de esta invención con flufenoxuron;
una mezcla de un compuesto de esta invención con
piriproxifen; una mezcla de un compuesto de esta invención
con pimetrozina; una mezcla de un compuesto de esta invención
con amitraz; una mezcla de un compuesto de esta invención con
Bacillus thuringiensis y una mezcla de un compuesto de esta
invención con endotoxina delta del *Bacillus thuringiensis*

En ciertos casos, las combinaciones con otros compuestos de control de plagas invertebradas o agentes de control de plagas de invertebrados tienen un espectro similar de control pero un modo diferente de acción serán particularmente ventajosas para el manejo de la resistencia. Así, las composiciones de la presente invención pueden además comprender una cantidad biológicamente efectiva de por menos un compuesto o agente de control de plagas invertebradas adicional que tiene un espectro similar de control pero una forma diferente de acción. Poner en contacto una planta modificada genéticamente para expresar un compuesto de protección de planta (por ejemplo proteína) o el locus de la planta con una cantidad biológicamente efectiva de un compuesto de la invención también puede suministrar un

00121
96

espectro más amplio de protección de la planta y ser ventajoso en cuanto a la administración de la resistencia.

Las plagas invertebradas son controladas en aplicaciones agronómicas y no agronómicas por medio de aplicar uno o más de los compuestos de esta invención, en una cantidad efectiva, al ambiente de las plagas que incluyen el locus de infestación agronómica y/o no agronómica, al área a ser protegida, o directamente sobre las plagas van a ser controladas. Así, la presente invención comprende adicionalmente un método para el control de invertebrados en aplicaciones agronómicas y/o no agronómicas que comprende poner en contacto los invertebrados o su medio ambiente con una cantidad biológicamente efectiva de uno o más de los compuestos de la invención, o con una composición que comprende por menos uno de tales compuestos o una composición que comprende por lo menos uno de tales compuestos y una cantidad efectiva de por lo menos un compuesto o agente biológicamente activo adicional. Ejemplos de tales composiciones comprenden un compuesto de la invención y una cantidad efectiva de por lo menos un compuesto o agente biológicamente activo adicional que incluye composiciones granulares en donde el compuesto biológicamente activo adicional está presente en el mismo gránulo que el compuesto de la invención o en gránulos separados de aquellos de los compuesto de esta invención.

~~00122~~ 97

Una modalidad de un método de contacto es mediante rociado. Alternativamente, una composición granular que comprende un compuesto de la invención puede ser aplicado al follaje de la planta o al suelo. Los compuestos de esta invención también son administrados efectivamente a través de la toma de la planta mediante poner en contacto la planta con una composición que comprende un compuesto de esta invención aplicado a una parte del suelo de una formulación líquida, una formulación granular al suelo, un tratamiento de caja de semillero o un trasplante profundo. De notarse que es una composición de la presente invención aplicada a una parte del suelo de una formulación líquida (y un método en donde una planta está en contacto con la composición de la presente invención aplicada a la parte del suelo de una formulación líquida. Los compuestos también pueden ser efectivos por medio de aplicación tópica de una composición que comprende un compuesto de esta invención al locus de infestación. Otros métodos de contacto incluyen la aplicación de un compuesto o una composición de la invención mediante rociado directo y residual, rociados aéreos, geles, recubrimientos de semillas, microencapsulaciones, toma sistémica, carnadas, etiquetas, bolos, foguadores, fumigantes, aerosoles, polvos y muchos otros. Los compuestos de esta invención también pueden ser impregnados dentro de materiales para fabricar dispositivos de control de invertebrados (por ejemplo redes de insectos). Los recubrimientos de las semillas pueden ser aplicados en todo tipo de semillas, incluyendo aquellas de las cuales las plantas transformadas genéticamente puedan expresar

.. ~~m193~~ 98

tratamientos especializados que germinarán. Ejemplos representativos incluyen aquellas proteínas de expresión tóxica para plagas invertebradas, tales como la toxina de *Bacillus thuringensis* o aquellos que espresan resistencia a los pesticidas, tales como la semilla "Roundup Ready"

Los compuestos de esta invención se pueden incorporar en composiciones de carnada que son consumidas por una plaga invertebrada o es utilizado dentro de un dispositivo tal como una trampa, estaciones de carnada, y similares. Tal composición de carnada puede estar en la forma de gránulos que comprenden (a) un ingrediente activo, particularmente un compuesto de Fórmula 1, un N-óxido, o una sal agronómica o no agronómica adecuada de éste, (b) uno o más materiales de alimento opcionalmente, (c) un atrayente, y opcionalmente (d) uno o más humectantes. Los gránulos o las composiciones de carnada que comprenden entre cerca de 0,001-5% en ingrediente activo, cerca de 40-99% de material de alimento y/o atrayente; y opcionalmente cerca de 0,05-10% de humectantes, pueden ser efectivos para controlar las plagas invertebradas de suelo a muy bajas ratas de aplicación, particularmente en dosis de ingrediente activo que son letales mediante ingestión a diferencia de contacto directo. Algunos materiales de alimento pueden funcionar tanto como una fuente de alimento y un atrayente. Materiales de alimentación incluyen carbohidratos, proteínas y lípidos. Ejemplos de materiales de alimento incluyen harina vegetal, azúcar, almidones, desengrasantes de grano de maíz, grasa animal,

.. ~~AA177~~ 99

aceite vegetal tales como aceite de soya y/o aceite maíz, extractos de levadura y sólidos de leche. Ejemplos de atrayentes son olorizantes y saborizantes, tales como extractos de frutas o plantas, perfume, u otro componente animal o de planta, feromonas y otros agentes conocidos para atraer una plaga invertebrada objetivo. Ejemplos de humectantes, es decir agentes que retienen humedad incluyen glicoles y otros polioles, glicerina y sorbitol. De notarse es una composición de carnada (y un método que utiliza tal una composición de carnada) utilizada para controlar plagas invertebradas que incluyen individualmente o en combinación hormigas, termitas, y cucarachas. Un dispositivo para controlar una plaga invertebrada puede comprender la presente composición de carnada y una caja adaptada para recibir la composición de carnada, en donde la caja tiene por lo menos una abertura de tamaño para permitir a la plaga invertebrada pasar a través de la abertura de modo que la plaga invertebrada pueda obtener acceso a la composición de carnada desde una ubicación exterior de la carcasa, y en donde la caja es además adaptada para ser colocada dentro o cerca de un locus potencial o de actividad conocida para la plaga invertebrada.

Los compuestos de esta invención pueden ser aplicados en su estado puro, pero más frecuente la aplicación será de una formulación que comprende uno o más compuestos con portadores adecuados, diluyentes, y tensoactivos y posiblemente en combinación con un material de alimento dependiendo del uso

final contemplado. Una modalidad de un método de aplicación involucra el rociado de una dispersión en agua o de una solución de aceite refinado de los compuestos. Las combinaciones con aceites de rociado, concentraciones de aceite de rociado, aglomeradores del dispersor, adyuvantes, otros desolventes, y sinergistas tales como butóxido de piperonilo pueden promover la eficacia del compuesto. Para usos no agronómicos tales como rociados pueden ser aplicados desde contenedores de rociado tales como una caneca, una botella u otro contenedor, ya sea por medio de una bomba o mediante la liberación desde un contenedor presurizado, por ejemplo una lata de rociado de aerosol presurizado. Tales composiciones de rociado pueden tener varias formas, que pueden incluir, rociados, nebulizado, espumas, humos o neblina. Tales composiciones de rociado por lo tanto pueden comprender adicionalmente un portador que pueda incluir un propelente, un agente espumante, o agua como sea el caso. De notarse es una composición de rociado que comprende un compuesto o composición de la presente invención y un portador. Una modalidad de tal composición de rociado comprende un compuesto o composición de la presente invención y un propelente. Los propelentes representativos incluyen, pero no están limitados a, metano, etano, propano, isopropano, butano, isobutano, butano, pentano, isopentano, neopentano, penteno, un hidrofluorocarburo, un clorofluorocarburo, dimetil éter, y mezclas de los anteriores. De notarse es una composición de rociado (y un método utilizar tal composición de rociado dispensada desde

.. ~~00198~~

/01

un contenedor de rociado) utilizada para controlar una plaga invertebrada que incluye individualmente o en combinaciones mosquitos, moscas negras, moscas de establo, mosca de la tularemia, mosca del caballo, avispas, vespula, abispones, garrapatas, arañas, hormigas, mosquitos, y similares.

La rata de aplicación requerida para control efectivo (es decir "cantidad efectiva biológicamente") dependerá de aquellos factores como las especies de invertebrados a ser controladas, el ciclo de vida de la plaga, la etapa de la vida, su tamaño, locacación, tiempo del año, cultivo huésped o animal, comportamiento alimenticio, comportamiento de apareamiento, humedad del ambiente, temperatura, y similares. Bajo circunstancias normales, las ratas de aplicación son de cerca de 0,01 a 2 kg de ingrediente activo por hectárea son suficientes para controlar plagas en ecosistemas agronómicos, pero cantidades tan pequeñas como 0,0001 kg/hectárea pueden ser suficientes o tanto como 8 kg/hectárea puede ser requerido. Para aplicaciones no agronómicas, las ratas de uso efectivas variarán de cerca de 1,0 a 50 mg/metro cuadrado pero tan pequeñas como 0,1 mg/metro cuadrado puede ser suficiente o tanto como 150 mg/metro cuadrado puede ser requerido. Una persona versada en la técnica puede determinar fácilmente la cantidad biológicamente efectiva necesaria para el nivel deseado de control de plagas invertebradas.

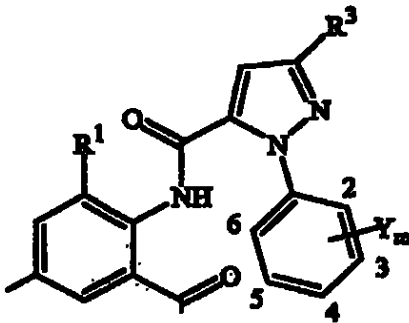
Los siguientes ENSAYOS demuestran la eficacia de control de los compuestos de esta invención sobre plagas específicas.

.. ~~00197~~ 102

"Eficacia de control" representa la inhibición del desarrollo de la plaga invertebrada (incluyendo mortalidad) que causa una alimentación significativamente reducida. La protección de control de plagas producida por los compuestos no se limita, sin embargo, a estas especies. Ver índice Tabla A para las descripciones de los compuestos. Las siguientes abreviaturas son usadas en los índices de las Tablas que siguen: i es iso, Me es metilo, Pr es propilo, i-Pr es isopropilo, y CN es ciano. Las abreviaciones "Ex." Quiere decir "Ejemplo" y está seguida por un número que indica en que Ejemplo se preparó el compuesto.

00179
103

ÍNDICE TABLA A



Compuesto	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y _m	m.p (°C)
1(Ex. 1)	Me	CN	Br	i-Pr	2-Cl	145-149
2(Ex. 2)	Me	CN	Br	Me	2-Cl	242-243
3(Ex. 3)	Cl	Cl	Br	Me	2-Cl	209-210
4	Me	Br	CF ₃	i-Pr	2-F	232-233
5	Me	Br	CF ₃	t-Bu	2-Cl	260-260
6	Br	Br	CF ₃	i-Pr	2-Cl	233-234
7	Me	Br	Br	t-Bu	2-Cl	239-241
8	Me	Br	Br	Me	2-Cl	150-152
9	Me	Br	Br	Et	2-Cl	223-225
10	Me	Br	Br	i-Pr	2-Cl	197-198
11	Me	Br	Br	propargil	2-Cl	187-188
12	Me	Br	CF ₃	i-Pr	2,6-di-Cl	230-233
13	Me	Br	CF ₃	t-Bu	2,6-di-Cl	250-250
14	Me	Br	CF ₃	Me	2,6-di-Cl	228-230
15	Me	Br	CF ₃	propargil	2,6-di-Cl	228-230
16	Cl	Cl	CF ₃	i-Pr	2-Cl	223-224
17	Me	Br	CF ₃	i-Pr	2,6-di-Cl	250-250
18	Cl	Br	CF ₃	i-Pr	2,6-di-Cl	251-253
19	Cl	Cl	CF ₃	Me	2-Cl	232-233
20	Cl	Cl	CF ₃	Et	2-Cl	247-248
21	Cl	Cl	CF ₃	t-Bu	2-Cl	223-224
22	Cl	Cl	CF ₃	propargil	2-Cl	229-231
23	Me	Cl	Cl	i-Pr	2-Cl	180-181
24	Me	Br	Br	i-Pr	2,6-di-Cl	238-239
25	Me	Cl	Br	Me	2-Cl,4-F	250-251

00120

104

<u>Compuesto</u>	<u>R¹</u>	<u>R²</u>	<u>R³</u>	<u>R⁴</u>	<u>Y_m</u>	<u>m.p (°C)</u>
26	Me	Cl	Br	H	2-Cl, 4-F	229-229
27	Me	Cl	Br	i-Pr	2-Cl, 4-F	189-190
28	Me	Cl	Br	t-Bu	2-Cl, 4-F	247-249
29	Me	Cl	OCF ₂ H	i-Pr	2-Cl	177-179
30	Me	Cl	OCH ₂ CF ₃	Et	2-Cl	184-186
31	Me	Cl	OCH ₂ CF ₃	i-Pr	2-Cl	196-198
32	Me	Br	OCH ₂ CF ₃	Me	2-Cl	220-223
33	Me	CN	Br	Me	2,6-di-Cl	201-202
34	Me	CN	Br	H	2,6-di-Cl	250-250
35	Me	CN	CF ₃	Me	2,6-di-Cl	215-216
36	Cl	Cl	CF ₃	Me	2,6-di-Me	245-247
37	Cl	Cl	CF ₃	i-Pr	2,6-di-Me	244-245
38	Me	CN	CF ₃	Me	2,6-di-Me	243-243
39	Me	CN	CF ₃	i-Pr	2,6-di-Me	217-218
40	Me	Cl	CF ₃	Me	2,6-di-Me	242-243
41	Me	Cl	CF ₃	i-Pr	2,6-di-Me	240-241
42	Cl	CN	CF ₃	Me	2-Cl	234-235
43	Cl	CN	CF ₃	i-Pr	2-Cl	149-150
44	Br	CN	Br	Me	2-Cl	189-190
45	Br	CN	Br	i-Pr	2-Cl	162-163
46	Cl	CN	Br	Me	2-Cl	172-173
47	Cl	CN	Br	i-Pr	2-Cl	148-149
48	Cl	CN	Br	H	2-Cl	152-154
49	Br	Br	Br	Me	2-Cl	227-228
50	Br	CN	CF ₃	Me	2,6-di-Cl	210-212
51	Br	Br	Br	CH ₂ CN	2-Cl	252-253
52	Br	CN	CF ₃	i-Pr	2,6-di-Cl	250-250
53	Br	CN	Br	Me	2-F	215-216
54	Br	CN	Br	i-Pr	2-F	257-258
55	Br	CN	Br	H	2-F	250-250
56	Br	CN	Br	CH ₂ CN	2-F	250-250
57	Cl	Cl	CF ₃	Me	2,6-di-Cl	239-243
58	Cl	Cl	CF ₃	i-Pr	2,6-di-Cl	242-244
59	Cl	Cl	CF ₃	H	2,6-di-Cl	192-194
60	Cl	Cl	Br	Me	2-F	240-241
61	Cl	Cl	Br	i-Pr	2-F	250-250
62	Cl	CN	Br	Me	2-F	205-207

105

<u>Compuesto</u>	<u>R¹</u>	<u>R²</u>	<u>R³</u>	<u>R⁴</u>	<u>Y_m</u>	<u>m.p.(°C)</u>
63	Cl	CN	Br	i-Pr	2-F	250-250
64	Cl	CN	Br	H	2-F	250-250
65	Br	Br	Br	i-Pr	2-Cl	198-199
66	Br	Br	Br	H	2-Cl	248-249
67	Me	CN	Br	H	2-Cl	156-157
68	Me	CN	Br	Me	2-F	210-211
69	Me	CN	Br	i-Pr	2-F	247-248
70	Br	Br	Br	propargil	2-Cl	220-221
71	Me	CN	Br	H	2-F	239-240
72	Me	CN	Br	propargil	2-F	232-234
73	Cl	CN	CF ₃	Me	2,6-di-Cl	267-269
74	Cl	CN	CF ₃	i-Pr	2,6-di-Cl	278-279
75	Cl	CN	CF ₃	H	2,6-di-Cl	195-198
76	Cl	CN	CF ₃	propargil	2,6-di-Cl	202-204
77	Cl	CN	CF ₃	CH ₂ CN	2,6-di-Cl	148-150
78	I	CN	Br	Me	2-Cl	100-101
79	Br	Br	Br	CH(CH ₃)CH ₂ SMe	2-Cl	165-166
80	Cl	Cl	Br	CH ₂ CN	2-Cl	158-159
81	Et	Cl	Br	CH ₂ CN	2-Cl	183-184
82	Me	Cl	Br	CH ₂ CN	2-Cl	112-114
83	Me	Cl	Br	Me	2-Cl	162-163
84	Cl	Cl	Cl	Me	2-Cl	231-232
85	Me	CN	Cl	Me	2-Cl	222-223
86	Me	CN	CF ₃	Me	2-Cl	233-234
87	Me	CN	CF ₃	t-Bu	2-Cl	250-250
88	Cl	Cl	Cl	CH ₂ CN	2-Cl	222-223
89	Me	CN	CF ₃	H	2-Cl	143-144
90	Me	CN	CF ₃	i-Pr	2-Cl	254-255
91	Me	CN	Br	Me	2,4,6-tri-Cl	253-254
92	Me	CN	Br	H	2,4,6-tri-Cl	251-253
93	Cl	Cl	Br	Me	2,4,6-tri-Cl	163-164
94	Cl	Cl	Br	Me	2,4-di-Cl	258-259
95	Me	CN	Br	i-Pr	2,4-di-Cl	250-250
96	Me	CN	Br	Me	2,4-di-Cl	259-269
97	Me	CN	Br	H	2,4-di-Cl	228-229
98	Me	CN	Br	i-Pr	2,4,6-tri-Cl	168-169
99	Cl	Cl	Br	i-Pr	2,4-di-Cl	251-252

106

<u>Compuesto</u>	<u>R¹</u>	<u>R²</u>	<u>R³</u>	<u>R⁴</u>	<u>Y_m</u>	<u>m.p (°C)</u>
100	Cl	Cl	Br	H	2,4-di-Cl	168-169
101	Me	.CN	Br	t-Bu	2-Cl	250-250
102	Me	CN	Br	i-Pr	2-Cl,4-F	250-250
103	Cl	Cl	Br	i-Pr	2-Cl, 4-F	192-193
104	Me	CN	Br	Me	2-Cl, 4-F	237-238
105	Cl	Cl	Br	Me	2-Cl, 4-F	234-235
106	Me	CN	Br	H	2-Cl, 4-F	250-250
107	Cl	Cl	Br	H	2-Cl, 4-F	244-245
108	Me	CN	Cl	i-Pr	2-Cl	146-147
109	Me	CN	Cl	H	2-Cl	167-168
110.	Me	CN	Cl	i-Pr	2-Cl, 4-F	250-250
111	Me	CN	Cl	Me	2,6-di-Cl,4-Me	247-248
112	Me	.CN	Cl	i-Pr	2,6-di-Cl, 4-Me	243-244
113	Me	CN	Cl	Me	2,4-di-Cl, 6-Me	249-250
114	Me	CN	Cl	i-Pr	2,4-di-Cl, 6-Me	234-235
115	Cl	Cl	Cl	Me	2-Cl,4-F	220-221
116	Me	CN	CF ₃	Me	2,4,6-tri-Cl	258-259
117	Me	CN	CF ₃	i-Pr	2,4,6-tri-Cl	253-254
118	Me	CN	CF ₃	H	2,4,6-tri-Cl	235-236
119	Cl	Cl	CF ₃	Me	2,4,6-tri-Cl	218-219
120	Cl	Cl	CF ₃	i-Pr	2,4,6-tri-Cl	196-197
121	Cl	Cl	CF ₃	H	2,4,6-tri-Cl	238-239
122	Me	CN	Cl	Me	2,4,6-tri-Cl	248-249
123	Me	CN	Cl	i-Pr	2,4,6-tri-Cl	220-221
124	Cl	Cl	Cl	Me	2,4,6-tri-Cl	156-158
125	Cl	Cl	Cl	i-Pr	2,4,6-tri-Cl	148-149
126	Me	CN	Cl	Me	2,6-di-Cl	216-217
127	Me	CN	Cl	i-Pr	2,6-di-Cl	229-230
128	Cl	Cl	Cl	H	2,4,6-tri-Cl	242-243
129	Cl	Cl	Cl	i-Pr	2-Cl, 4-F	194-195
130	Cl	Cl	Cl	H	2-Cl, 4-F	127-128
131	Me	CN	Cl	H	2-Cl, 4-F	155-156
132	Me	CN	Cl	Me	2-Cl,4-F	125-156

~~AA132~~

107

EJEMPLOS BIOLÓGICOS DE LA INVENCIONENSAYO A

Para evaluar el control del gusano de lomo de diamante (*Plutella xylostella*) la unidad de ensayo consistió de un contenedor abierto pequeño con una planta de rábano de 12-14 días de nacida al interior. Esta fue pre-infestada con 10-15 larvas neonatas sobre una pieza de dieta de insecto para uso de un ejemplificador de núcleo para remover un tapón de una lámina de dieta de insecto endurecida que tiene muchas larvas en crecimiento sobre ésta y transfieren al tapón que contiene la larva y la dieta a la unidad de ensayo. Las larvas movieron sobre la planta de ensayo a medida que el tapón de dieta se seca.

Los compuestos de ensayo fueron formulados usando una solución que contiene 10% de acetona, 90% de agua y 300 ppm X-77® Rociador de Fórmula de baja espuma tensoactivo no iónico que contiene alquilarilpolioxietileno, ácidos grasos líbres, glicoles e isopropanol (Loveland Industries, Inc. Greeley, Colorado USA). Los compuestos formulados fueron aplicados en un 1 mL de líquido a través de una boquilla de atomizador SUJ2 con 1/8 de cuerpo adaptado JJ (Spraying Systems Co. Wheaton, Illinois, USA) posicionado 1,27 cm (0,5 pulgadas) sobre la parte superior de cada unidad de ensayo. Todos los compuestos experimentales en estos ensayos fueron rociados a 50 ppm replicado tres veces. Después de rociar el

~~Capítulo 3~~

108

compuesto de ensayo formulado, cada unidad de ensayo se le permitió secarse durante 1 hora y luego se colocó una tapa negra en forma de tamiz sobre la parte superior. Las unidades de ensayo se mantuvieron durante 6 días en una cámara de crecimiento a 25° C y humedad relativa de 70%. El daño de la alimentación de la planta fue luego visualizado con base en el follaje consumido.

De los compuestos ensayados los siguientes suministraron niveles muy buenos a excelentes de protección de planta (20% o menos de daño de alimentación): 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, y 103.

ENSAYO B

Para evaluar el control del gusano trozador (*Spodoptera frugiperda*) la unidad de ensayo consistió de un contenedor abierto pequeño con una planta de maíz de 4-5 días nacida en su interior. Esta fue preinfestada (usando un muestreador de núcleo) con larvas de 10-15 días de nacido sobre una pieza de dieta de insecto.

Los compuestos fueron formulados y rociados a 50 ppm como se describió para el Ensayo A. Las aplicaciones fueron replicadas tres veces. Después de rociar, las unidades de ensayo se mantuvieron en una cámara de crecimiento y luego medido visualmente como se describió para el Ensayo A.

De los compuestos evaluados, los siguientes suministraron niveles excelentes de protección des la plantas (20% o menos de daño de alimentación): 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 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, 51, 52, 53, 54, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 65, 66, 67, 68, 70, 71, 72, 74, 79, 80, 81, . 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 113, 114, 115, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 1256, 127, 128, 129, 130, 131 y 132.

ENSAYO C

Para evaluar el control del pulgón gris del melocotón (*Myzus persicae*) a través del contacto y/o medios sistémicos, la unidad de ensayo consistió de un contenedor pequeño abierto con plantas de rábano de 12-15 días de edad en su interior. Este fue preinfestado al colocar sobre una hoja de la planta de ensayo 30-40 pulgones sobre una pieza de hoja cortada de una planta de cultivo (método de corte de hoja). Las larvas se movieron sobre la planta de ensayo a medida que

.. ~~00125~~

110

la pieza de hoja se disecó. Después de la preinfestación, el suelo de la unidad de ensayo fue cubierta con una capa de arena.

Los compuestos de ensayo fueron formulados usando una solución que contiene 10% de acetona, 90% de agua y tensoactivo no iónico de baja espuma con Rociador de 300 ppm X-77® que contiene alquilarilpolioxietileno, ácidos grasos libres, glicoles e isopropanol (loveland Industries, Inc.). Los compuestos formulados fueron aplicados en 1 mL de líquido a través de una boquilla de atomizador SUJ2 con 1/8 cuerpo adaptado JJ (Spraying Systems Co.) posicionado 1,27 cm (0,5 pulgadas) sobre la parte superior de cada unidad de ensayo. Todos los compuestos experimentales en este tamizado fueron rociados a 250 ppm replicados tres veces. Después de rociar el compuesto de ensayo formulado, cada unidad de ensayo se le permitió secarse durante 1 hora y luego una tapa negra en forma de tamiz se colocó en la parte superior. Las unidades de ensayo se mantuvieron durante 6 días en una cámara de crecimiento a 19-21° C y 50-70% de humedad relativa. Cada unidad de ensayo fue luego visualizada para ver la mortalidad de insectos.

De los compuestos ensayados, los siguientes resultaron en por lo menos 80% de mortalidad: 26, 33, 45, 48, 49, 50, 53, 57, 59, , 71, 75, 77, 79, 81, 102, 106, 107, 109, 110, 118, 127, 130 y 131.

~~11-135~~

///

ENSAYO D

Para evaluar el control de salta hojas de la papa (*Empoasca fabae* Harris) por medio de contacto y/o medios sistémicos, la unidad de ensayo consistió de un contenedor pequeño abierto con una planta de judía Longio de 5-6 días de nacido en su interior (primeras hojas emergidas). Se agregó arena blanca a la parte superior de la tierra y una de las hojas primarias se cortó antes de la aplicación. Los compuestos de ensayo fueron formulados y rociados a 250 ppm y replicados tres veces como se describió para el Ensayo C. Después de rociar, las unidades de ensayo se les permitió secarse durante 1 hora antes de que ellas fueran post-infestadas con 5 salta hojas de la papa (adultos de 18 a 21 días de nacido). Se colocó una tapa negra en forma de tamiz sobre la parte superior del cilindro. Las unidades de ensayo se mantuvieron durante 6 días en una cámara de crecimiento a 19-21° C y humedad relativa de 50-70%. Cada unidad de ensayo fue luego visualizada para ver la mortalidad de insectos.

De los compuestos ensayados, los siguientes resultaron en por lo menos 80% de mortalidad: 11, 12, 19, 20, 34, 55, 59, 67, 68, 75, 79, 81, 83, 85, 87, 88, 89, 105, 106, 107, 109, 118, 120, 121, 130, 131 y 132.

. ANT 27

112

ENSAYO E

Para evaluar el control del pulgón del algodón (*Aphis gossypii*) por medio de contacto y/o medios sistémicos, la unidad de ensayo consistió de contenedor pequeño abierto con plantas de algodón de 6 a 7 días de nacido en su interior. Esta fue pre-infestada con 30-40 insectos sobre una pieza de hoja de acuerdo con el método de corte de hoja descrito para el Ensayo C, y el suelo de la unidad de ensayo fue cubierta con una capa de arena. Los compuestos de ensayo fueron formulados y rociados a 250 ppm como se describió para el Ensayo D. Las aplicaciones fueron replicadas tres veces. Después de rociar, las unidades de ensayo fueron mantenidas en una cámara de crecimiento y luego se visualizó la rata de mortalidad como se describió para el Ensayo D.

De los compuestos ensayados, los siguientes resultaron en por lo menos 80% de mortalidad: 49, 67, 81, 105, 106, 107, 109, 130, 131 y 132.

ENSAYO F

Para evaluar el control del salta hojas de maíz (*Peregrinus maidis*) por medio de contacto y/o medios sistémicos, la unidad de ensayo consistió de un contenedor pequeño abierto con una planta de maíz de 3-4 días de nacido en su interior. Se agregó arena blanca a la parte superior del suelo antes de la aplicación. Los compuestos de ensayo

~~00138~~

113

fueron formulados y rociados a 250 ppm y replicados tres veces como se describió para el Ensayo C. Después de rociar, las unidades de ensayo se les permitió secarse durante 1 hora antes de que ellas fueran post-infestadas con 10-20 salta hojas de maíz (ninfas de 18 a 20 días de nacido) al regarlas sobre arena con un agitador de sal. Se colocó una tapa negra en forma de tamiz sobre la parte superior del cilindro. Las unidades de ensayo se mantuvieron durante 6 días en una cámara de crecimiento a 19-21° C y humedad relativa de 50-70%. Cada unidad de ensayo fue luego visualizada mirando la mortalidad de los insectos.

De los compuestos ensayados, los siguientes resultaron en por lo menos 80% de mortalidad: 67.

ENSAYO G

Para evaluar el control de mosca la blanca del pulgón blanco (*Bermisia tabaci*), la unidad de ensayo consistió de plantas de algodón de 14-21 días de nacido en medio de crecimiento Redit-earth® (Scotts Co.) con por lo menos dos hojas verdaderas infestadas con ninfas de 2da y 3ra fase en el envés de las hojas.

Los compuestos fueron formulados en no más de 2 mL de acetona y luego diluidos con agua al 25-30 mL. Los compuestos formulados fueron aplicados usando una boquilla asistida por ventilador plano (Spraying Systems 122440) a 10 psi (69 kPa).

.. ~~114~~

114

Las plantas fueron rociadas para una vuelta sobre un rociador de girable. Todos los compuestos experimentales en este tamiz fueron rociados a 250 ppm y replicados tres veces. Después de rociar los compuestos de ensayo, las unidades de ensayo se mantuvieron durante 6 días en una cámara de crecimiento a humedad relativa de 50-60% y 28° C tiempo de día y 24° C a temperatura de la noche. Luego las hojas fueron removidas y las ninfas vivas y muertas fueron contadas para calcular el porcentaje de mortalidad.

De los compuestos ensayados, los siguientes resultaron en por lo menos 80% de mortalidad: 57, 101, 102, 110 y 127.

ENSAYO H

Para evaluar el control foliar del gusano del tabaco (*Heliothis virescens*), en plantas de algodón fueron crecidas en suelo Metromix en materas de 10 cm en bandejas de aluminio. Cuando las plantas alcanzaron el tamaño de ensayo (28 días, 3-4 hojas completas) las plantas fueron tratadas con solución de compuesto de ensayo.

Los compuestos de ensayo fueron formulados en 2 mL de acetona y luego diluidos con una solución de agua/Orto X-77™ para suministrar 50 mL de solución de partida de 50 ppm. Entonces las diluciones seriales fueron hechas a ratas que varían entre 10 ppm abajo hacia 0.01 ppm.

... ~~001/15~~ 115

Las soluciones de tratamiento fueron aplicadas a las plantas para correr con un rociador de atomizador por aire. La planta se le permitió secar durante dos horas, y luego las hojas tratadas fueron cortadas y colocadas en cada una de las celdas de una bandeja de 24 celdas. Una larva del gusano de cogollo del tabaco intercera etapa fue introducida en cada una de las celdas. Cada tratamiento fue establecido en una bandeja separada con un total de 24 larvas. Las unidades de ensayo fueron colocadas sobre bandejas y puestas en una cámara de crecimiento a 26° C y 50% de humedad relativa durante 4 días. Cada una de las unidades de ensayo fue entonces visualizada para ver la mortalidad larval.

De los compuestos ensayados, los siguientes compuestos suministraron 80% de mortalidad a 10 ppm o ratas inferiores: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 19, 23, 24, 25, 27, 45, 46, 47, 49, 51, 54, 65 y 70.

ENSAYO I

Para evaluar el control foliar de la oruga medidora del repollo (*Trichoplusia ni*), en plantas de algodón fueron crecidas en suelo de materas Metromix en materas de 10 cm en bandejas de aluminio. Cuando las plantas alcanzaron el tamaño de ensayo (28 días, 3-4 hojas completas) las plantas fueron tratadas con los compuestos de ensayo.

116

Los compuestos de ensayo fueron formulados y rociados sobre las plantas de ensayo como se describió para el ensayo H. Después de secado durante dos horas las hojas tratadas fueron cortadas e infectadas con 24 larvas de oruga medidora del repollo en tercera etapa como se describió en el ensayo H. Las unidades de ensayo fueron colocadas sobre bandejas y colocadas en una cámara de crecimiento a 26° C y 50% de humedad relativa durante 4 días. Cada una de las unidades de ensayo fue entonces visualizada en cuanto a la mortalidad larval.

De los compuestos ensayados, los siguientes compuestos suministraron por lo menos 80% de mortalidad a 10 ppm o ratas inferiores: 1, 2, 3, 4, 5, 9, 23, 24, 44, 45, 46, 47, 49, 51, 54, 65 y 70.

ENSAYO J

Para evaluar el control foliar del gusano cortador de la remolacha (*Trichoplusia ni*), plantas de soya fueron crecidas en suelo sassafras en materas de 10 cm en bandejas de aluminio. Cuando las plantas alcanzaron el tamaño de ensayo (21 días, 3 trifoliados completos) las plantas fueron tratadas con los compuestos de ensayo.

Los compuestos de ensayo fueron formulados y rociados sobre las plantas de ensayo como se describió para el ensayo H. Después de secado durante dos horas las hojas tratadas

~~ANEX 2~~

117

fueron cortadas e infectadas con 24 larvas de gusano cortador de remolacha instar como se describió en el ensayo H. Las unidades de ensayo fueron colocadas sobre bandejas y colocadas en una cámara de crecimiento a 26° C y 50% de humedad relativa durante 4 días. Cada una de las unidades de ensayo fue entonces visualizada en cuanto a la mortalidad larval.

De los compuestos ensayados, los siguientes compuestos suministraron por lo menos 80% de mortalidad a 10 ppm o ratas inferiores: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 16, 19, 23, 24, 25, 26, 27, 31, 33, 35, 44, 45, 46, 47, 49, 51, 65 y 70.

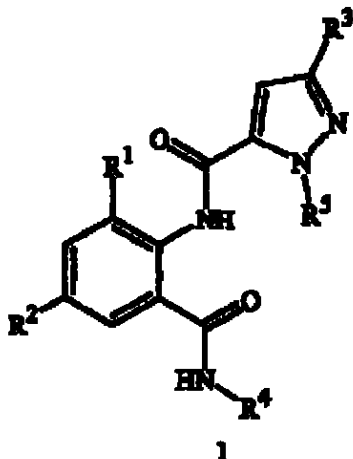
~~00173~~

118

REIVINDICACIONES

Lo que se reivindica es:

1. Un compuesto de Fórmula I, un N-óxido o una sal de éste



en donde

R¹ es Me, Cl, Br, o I;

R² es Cl, Br, I o -CN;

R³ Cl o Br CF₃, OCH₂CF₃ o OCF₂H;

R⁴ es H; o alquilo C₁-₄, alquenilo C₂-₄, o alquinilo C₂-₄, cada uno opcionalmente sustituido con CN, o Sme, y

R⁵ es fenilo sustituido con 1 a 3 sustituyentes seleccionados del grupo que consiste de F, Cl, Br y Me.

2. El compuesto de la Reivindicación 1 en donde

R² es Cl;

R³ es Cl, Br, o CF₃,

R⁴ es Me, Et, i-Pr, t-Bu, y

119

R⁵ es 2-clorofenilo, 2-fluorofenilo, 2-bromofenilo, 2,4-diclorofenilo, 2-cloro-4-fluorofenilo, 2,6-diclorofenilo, 2,6-difluorofenilo o 2,4,6-triclorofenilo.

3. El compuesto de la Reivindicación 1 en donde

R² es Cn;

R³ es Cl, Br, o CF₃,

R⁴ es Me, Et, i-Pr, t-Bu, y

R⁵ es 2-clorofenilo, 2-fluorofenilo, 2-bromofenilo, 2,4-diclorofenilo, 2-cloro-4-fluorofenilo, 2,6-diclorofenilo, 2,6-difluorofenilo o 2,4,6-triclorofenilo.

4. Una composición para controlar una plaga invertebrada que comprende una cantidad biológicamente efectiva de un compuesto de la Reivindicación 1 y por lo menos un componente adicional seleccionado del grupo que consiste de un tensoactivo, un diluyente sólido y un diluyente líquido, dicha composición opcionalmente comprende adicionalmente una cantidad efectiva de por lo menos un compuesto o agente biológicamente activo adicional.

5. Una composición de la Reivindicación 4 en donde por lo menos un compuesto o agente biológicamente activo adicional se selecciona de insecticidas del grupo que

~~00005~~

120

consiste de piretroides, carbamatos, neonicotinoides, bloqueadores de canal de sodio neuronal, lactonas macrocíclica insecticidas, antagonistas del ácido γ -aminobutírico, ureas insecticidas, imitadores de hormona juvenil, miembros de *Bacillus thuringiensis*, endotoxina delta de *Bacillus thuringiensis*, e insecticidas virales modificados genéticamente o de ocurrencia natural.

6. La composición de la Reivindicación 4 en donde el por lo menos un agente o compuesto biológicamente activo adicional se selecciona del grupo que consiste de abamectina, acefato, acetamiprid, acetoprol, amidoflumet avermectina, azadirachtina, azinfos-metilo, bifentrina, bifenazato, bistrifluron, buprofezina, carbofurán, clorfenapir, clorfluazurón, clorpirifos, clorpirifos-metilo, cromafenozida, clotianidín, ciflutrina, beta-ciflutrina, cihalotrina, lambda-cihalotrina, cipermetrina, ciromazina, deltametrina, diafentiurón, diazinón, diflubenzurón, dimetoato, dinotefurán, diofenolán, emamectina, endosulfán, esfenvalerato, etiprol, fenoticarb, fenoxicarb, fenpropatrina, fenvalerato, fipronilo, flonicamid, flucitrinato, tau-fluvalinato, flufenerima, flufenoxurón, gamma-calotrina, halofenozida, hexaflumurón, imidacloprid, indoxacarb, isofenfos, lufenurón, malatión, metaldehído, metamidofos, metidation, metomil, metopreno,

.. ~~00148~~

121

metoxiclor, metoxifenoazida, metoflutrina,
monocrotofos, metoxifenoazida, novalurón,
noviflumurón, oxamil, paratión, paratión-metilo,
permetrina, forato, fosadona, fosmet, fosfamidona,
pirimicarb, profenofos, proflutrina, protrifenbuto,
pimetrozina, piridalilo, piriproxifen, rotenona,
espinosad, spiromesifen, sulprofos, tebufenoazida,
teflubenzurón, teflutrina, terbufos, tetraclorvinfos,
tiacloprid, tiametoxam, tiodicarb, tiosultap-sodio,
tolfenpirad, tralometrina, triclorfón, triflumurón,
aldicarb, fenamifos, amitraz, quinometionat,
clorobenzilato, cihexatina, dicofol, dienoclor,
etoxazol, fenazaquina, óxido de fenbutatina,
fenpiroximato, hexitiazox, propargita, piridaben
tebufenpirad, *Bacillus thuringiensis aizawai*,
Bacillus thuringiensis kurstaki, endotoxina delta de
Bacillus thuringiensis, baculovirus, y bacterias
entomopatógenicas, virus entomopatógenicos, y hongos
entomopatógenicos.

7. La composición de la Reivindicación 4 en donde el por lo menos un agente o compuesto biológicamente activo adicional se selecciona del grupo que consiste de cipermetrina, cihalotrina, ciflutrina y beta-ciflutrina, esfenvalerato, fenvalerato, tralometrina, fenotricarb, metomil, oxamil, tiodicarb, acetamiprid, clotianidín, imidacloprid, tiametoxam, tiacloprid, indoxacarb, espinosad, abamectina, avermectina,

~~00147~~

122

emamectina, endosulfan, etiprol, fipronil, flufenoxuron, triflumuron, diofenolan, piriproxifen, pimetozina, amitraz, *Bacillus thuringiensis aizawai*, *Bacillus thuringiensis kurstaki*, endotoxina delta de *Bacillus thuringiensis* y hongos entomofagosos.

8. Un método para controlar una plaga invertebrada que comprende poner en contacto la plaga invertebrada o su ambiente con una cantidad biológicamente efectiva de un compuesto de la Reivindicación 1.
9. Un método para controlar una plaga invertebrada que comprende poner en contacto la plaga invertebrada o su ambiente con una cantidad biológicamente efectiva de una composición de la Reivindicación 4.
10. El método de la Reivindicación 8 o Reivindicación 9 en donde la plaga invertebrada es una cucaracha, una hormiga o una termita que está en contacto con el compuesto por medio de una composición de carnada de consumo que comprende el compuesto.
11. El método de la Reivindicación 8 o Reivindicación 9 en donde la plaga invertebrada es un mosquito, una mosca negra, una mosca de establo, una mosca de la tularemia, una mosca del caballo, una avispa, una véntula, un avispón, una garrapata, una araña, una hormiga, o un mosquito que se pone en contacto con

.. 00148

123

una composición de rociado que comprende el compuesto dispensado desde un contenedor de rociado.

12. El método de la reivindicación 9 en donde una planta se pone en contacto con la composición aplicada como una parte del suelo de una formulación líquida.

13. La composición de la reivindicación 4 en la forma de una parte de suelo de formulación líquida.

14. Una composición de rociado, que comprende:

- (a) un compuesto de Reivindicación 1; y
- (b) un propelente.

15. Una composición de carnada, que comprende:

- (a) un compuesto de Reivindicación 1;
- (b) uno o más materiales de alimento;
- (c) opcionalmente un atrayente; y
- (d) opcionalmente un humectante.

16. Un dispositivo para controlar una plaga invertebrada, que comprende:

- (a) la composición de carnada de la Reivindicación 15; y

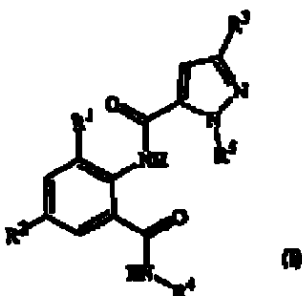
.. ~~001/0~~

124

- (b) una caja adaptada para recibir la composición de carnada, en donde la caja tiene por lo menos un tamaño abierto para permitirle pasar a la plaga invertebrada a través de la abertura de modo que la plaga invertebrada pueda acceder a la composición de carnada desde una localización exterior, y en donde la caja está además adaptada para ser colocada en o cerca del locus de actividad potencial o conocida para la plaga de invertebrados.

~~AA150~~

125

INSECTICIDAS DE ANTRANILAMIDA**Resumen:**

Esta invención suministra compuestos de la Fórmula 1, N-óxidos y sales de los mismos, en donde R¹ es Me, Cl, Br, o I; R² es Cl, Br, I o -CN; R³ Cl o Br CF₃, OCH₂CF₃ o OCF₂H; R⁴ es H; o alquilo C₁₋₄, alquenilo C₂₋₄, o alquinilo C₂₋₄, cada uno opcionalmente sustituido con CN, Sme, y R⁵ es fenilo sustituido con 1 a 3 sustituyentes seleccionados del grupo que consiste de F, Cl, Br y Me. También se describen métodos para controlar una plaga de invertebrados que comprende poner en contacto la plaga de invertebrados o su ambiente con una cantidad biológicamente efectiva de un compuesto de Fórmula 1, un N-óxido del mismo o una sal adecuada del compuesto (por ejemplo como una composición descrita aquí). Esta invención también pertenece a una composición para controlar una plaga de invertebrados que comprende una cantidad biológicamente efectiva de un compuesto de Fórmula 1, un N-óxido del mismo o una sal adecuada del compuesto por lo menos un componente adicional seleccionado del grupo que consiste de un tensoactivo, un diluyente sólido y un diluyente líquido

PATENT COOPERATION TREATY

001.71
RECEIVED
PATENT RECORDS CENTER

From the
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY

PCT MAY 18 2006

To:

BIRCH, Linda, D.
E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPAN
Legal Patent Records Center
4417 Lancaster Pike
Wilmington, Delaware 19805
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

☐ **TO BE REVIEWED**
NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF THE
THE INTERNATIONAL PRELIMINARY
REPORT ON PATENTABILITY
(PCT Rule 71.1) 126

Date of mailing
(day/month/year) 11.05.2006

Applicant's or agent's file reference
BA9332PCT

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.
PCT/US2005/012465

International filing date (day/month/year)
12.04.2005

Priority date (day/month/year)
13.04.2004

Applicant
E.I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY

1. The applicant is hereby notified that this International Preliminary Examining Authority transmits herewith the international preliminary report on patentability and its annexes, if any, established on the international application.
2. A copy of the report and its annexes, if any, is being transmitted to the International Bureau for communication to all the elected Offices.
3. Where required by any of the elected Offices, the International Bureau will prepare an English translation of the report (but not of any annexes) and will transmit such translation to those Offices.

4. REMINDER

The applicant must enter the national phase before each elected Office by performing certain acts (filing translations and paying national fees) within 30 months from the priority date (or later in some Offices) (Article 39(1)) (see also the reminder sent by the International Bureau with Form PCT/IB/301).

Where a translation of the international application must be furnished to an elected Office, that translation must contain a translation of any annexes to the international preliminary report on patentability. It is the applicant's responsibility to prepare and furnish such translation directly to each elected Office concerned.

For further details on the applicable time limits and requirements of the elected Offices, see Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The applicant's attention is drawn to Article 33(5), which provides that the criteria of novelty, inventive step and industrial applicability described in Article 33(2) to (4) merely serve the purposes of international preliminary examination and that "any Contracting State may apply additional or different criteria for the purposes of deciding whether, in that State, the claimed inventions is patentable or not" (see also Article 27(5)). Such additional criteria may relate, for example, to exemptions from patentability, requirements for enabling disclosure, clarity and support for the claims.

EEL NOTE

13 OCT 2006

Name and mailing address of the international preliminary examining authority:



European Patent Office
D-80298 Munich
Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d
Fax: +49 89 2399 - 4465

Authorized Officer

Krage, D
Tel. +49 89 2399-7530



PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY 127

(Chapter II of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference BA9332PCT	FOR FURTHER ACTION	See Form PCT/PEAM18
International application No. PCT/US2005/012465	International filing date (day/month/year) 12.04.2005	Priority date (day/month/year) 13.04.2004
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC INV. C07D231/16 A01N4356		
Applicant E.I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY		

1. This report is the international preliminary examination report, established by this International Preliminary Examining Authority under Article 35 and transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 6 sheets, including this cover sheet.
3. This report is also accompanied by ANNEXES, comprising:
 - a. ☒ sent to the applicant and to the International Bureau) a total of 7 sheets, as follows:
 - ☒ sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis of this report and/or sheets containing rectifications authorized by this Authority (see Rule 70.16 and Section 807 of the Administrative Instructions).
 - ☐ sheets which supersede earlier sheets, but which this Authority considers contain an amendment that goes beyond the disclosure in the international application as filed, as indicated in item 4 of Box No. I and the Supplemental Box.
 - b. ☐ (sent to the International Bureau only) a total of (indicate type and number of electronic carrier(s)) , containing a sequence listing and/or tables related thereto, in electronic form only, as indicated in the Supplemental Box Relating to Sequence Listing (see Section 802 of the Administrative Instructions).

4. This report contains indications relating to the following items:

- ☒ Box No. I Basis of the report
- ☐ Box No. II Priority
- ☒ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- ☐ Box No. IV Lack of unity of invention
- ☒ Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- ☒ Box No. VI Certain documents cited
- ☒ Box No. VII Certain defects in the international application
- ☐ Box No. VIII Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 10.02.2006	Date of completion of this report 11.05.2006
Name and mailing address of the International preliminary examining authority:  European Patent Office D-80298 Munich Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4455	Authorized officer Zellner, A Telephone No. +49 89 2399-8078 

**INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
ON PATENTABILITY**

International application No.
PCT/US2005/012465

128

Box No. I Basis of the report

1. With regard to the *language*, this report is based on

- ☒ the international application in the language in which it was filed
- ☐ a translation of the international application into , which is the language of a translation furnished for the purposes of:
- ☐ International search (under Rules 12.3(a) and 23.1(b))
 - ☐ publication of the international application (under Rule 12.4(a))
 - ☐ international preliminary examination (under Rules 55.2(a) and/or 55.3(a))

2. With regard to the *elements** of the international application, this report is based on (*replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report*):

Description, Pages

1-11, 13, 16-48 as originally filed
12, 14, 15 received on 10.02.2006 with letter of 05.01.2006

Claims, Numbers

1-15 received on 10.02.2006 with letter of 05.01.2006

- ☐ a sequence listing and/or any related table(s) - see Supplemental Box Relating to Sequence Listing

3. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages
- ☐ the claims, Nos.
- ☐ the drawings, sheets/figs
- ☐ the sequence listing (*specify*):
- ☐ any table(s) related to sequence listing (*specify*):

4. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments annexed to this report and listed below had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

- ☐ the description, pages
- ☐ the claims, Nos.
- ☐ the drawings, sheets/figs
- ☐ the sequence listing (*specify*):
- ☐ any table(s) related to sequence listing (*specify*):

* If item 4 applies, some or all of these sheets may be marked "superseded."

**INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
ON PATENTABILITY**

International application No.
PCT/US2005/012465

129

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

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

- ☐ the entire international application,
☒ claims Nos. 7-11

because:

- ☒ the said international application, or the said claims Nos. 7-11 relate to the following subject matter which does not require an international preliminary examination (*specify*):

see separate sheet

- ☐ the description, claims or drawings (*indicate particular elements below*) or said claims Nos. are so unclear that no meaningful opinion could be formed (*specify*).
- ☐ the claims, or said claims Nos. are so inadequately supported by the description that no meaningful opinion could be formed (*specify*).
- ☐ no international search report has been established for the said claims Nos.
- ☐ a meaningful opinion could not be formed without the sequence listing; the applicant did not, within the prescribed time limit:
- ☐ furnish a sequence listing on paper complying with the standard provided for in Annex C of the Administrative Instructions, and such listing was not available to the International Preliminary Examining Authority in a form and manner acceptable to it.
- ☐ furnish a sequence listing in electronic form complying with the standard provided for in Annex C of the Administrative Instructions, and such listing was not available to the International Preliminary Examining Authority in a form and manner acceptable to it.
- ☐ pay the required late furnishing fee for the furnishing of a sequence listing in response to an invitation under Rules 13ter.1(a) or (b) and 13ter.2.
- ☐ a meaningful opinion could not be formed without the tables related to the sequence listings; the applicant did not, within the prescribed time limit, furnish such tables in electronic form complying with the technical requirements provided for in Annex C-bis of the Administrative Instructions, and such tables were not available to the International Preliminary Examining Authority in a form and manner acceptable to it.
- ☐ the tables related to the nucleotide and/or amino acid sequence listing, if in electronic form only, do not comply with the technical requirements provided for in Annex C-bis of the Administrative Instructions.
- ☐ See separate sheet for further details

00375

**INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
ON PATENTABILITY**

International application No.
PCT/US2005/012465

130

Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes: Claims	1-15
	No: Claims	
Inventive step (IS)	Yes: Claims	
	No: Claims	1-15
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	1-6,12-15
	No: Claims	

2. Citations and explanations (Rule 70.7):

see separate sheet

Box No. VI Certain documents cited

1. Certain published documents (Rule 70.10)

and /or

2. Non-written disclosures (Rule 70.9)

see separate sheet

Box No. VII Certain defects in the international application

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

see separate sheet

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
REPORT ON PATENTABILITY
(SEPARATE SHEET)**

~~AA175~~
International application No.

PCT/US2005/012465 **13/**

The following documents (D) are referred to in this communication; the numbering will be adhered to in the rest of the procedure:

- D1: WO 01/70671 A2 (E. I. DU PONT DE NEMOURS & CO., USA) 27 September 2001 (2001-09-27)
D2: WO 03/024222 A1 (E. I. DU PONT DE NEMOURS & CO., USA) 27 March 2003 (2003-03-27)
D3: WO 03/015518 A1 (E. I. DU PONT DE NEMOURS & CO., USA) 27 February 2003 (2003-02-27)
D4: WO 2004/067528 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY; HUGHES, KENNETH, ANDREW; LAHM, GE) 12 August 2004 (2004-08-12)
-

The present application relates to anthranilamides and their use for controlling invertebrate pests.

The amendments filed with letters dated 04.01.2006 and 05.01.2006 were found to be in accordance with the requirements of Art. 19 PCT.

item III

Present claims 7-11 relate to methods of controlling an invertebrate pest. The treatment of a human or animal body is not excluded.

item V

1. Novelty (Art. 33(2) PCT)

Amended claim 1 now relates to compounds wherein R² is CN. Novelty can thus be acknowledged. The same applies to claims 2-15.

2. Inventive step (Art. 33(3) PCT)

It is not apparent at the present stage which technical effect is achieved by the particular substituent CN (see novelty). The technical problem to be solved can thus only be

considered as to provide alternative compounds to those disclosed in D1-D3. It would appear to be obvious for the skilled person to introduce further substituents or change substituents already present in compounds disclosed in D1-D3 in order to obtain alternative compounds. CN-substituents as such are suggested in D1 (p. 3, l. 16), D2 (p. 2, l. 28) and D3 (p. 2, l. 26). Their introduction in order to obtain compounds according to present claim 3 is thus not considered based on an inventive step. The application does not meet the requirements of Art. 33(3) PCT.

3. Industrial applicability (Art. 33(4) PCT)

Can be acknowledged for claims 1-6 and 12-15.

item VI

Document D4 was published after the priority date of the present application but before its international filing date. Its content would be considered as forming part of the state of the art if the priority of the present application was found to be invalid.

item VII

Contrary to the requirements of Rule 5.1(a)(ii) PCT, the relevant background art disclosed in the documents D2 and D3 is not mentioned in the description, nor are these documents identified therein.

AA-58

It is believed that one skilled in the art using the preceding description can utilize the present invention to its fullest extent. The following Examples are, therefore, to be construed as merely illustrative, and not limiting of the disclosure in any way whatsoever. ¹³³
¹H NMR spectra are reported in ppm downfield from tetramethylsilane; s is singlet, d is doublet, t is triplet, q is quartet, m is multiplet, dd is doublet of doublets, br s is broad singlet.

EXAMPLE 1

Preparation of 3-bromo-1-(2-chlorophenyl)-N-[4-cyano-2-methyl-6-[(1-methylethyl)amino]-carbonyl]phenyl]-1H-pyrazole-5-carboxamide

10 Step A: Preparation of (2E)-[(2-chlorophenyl)hydrazono]acetic acid

To a solution of 2-chlorophenyl hydrazine hydrochloride (18.8 g, 0.105 mol) in water (300 mL) at room temperature was added concentrated hydrochloric acid (13.2 g, 0.136 mol), followed by dropwise addition over 20 minutes of 50% glyoxylic acid (17.1 g, 0.115 mol) to form a thick precipitate. The reaction mixture was then stirred for 30 minutes. The product was isolated by filtration, washed with water, and then dissolved in ethyl acetate (400 mL). The resulting solution was dried (MgSO₄) and concentrated under reduced pressure to afford the title product as a tan solid (20.5 g).

¹H NMR (Me₂SO-*d*₆) δ 12.45 (s, 1H), 10.7 (s, 1H), 7.59 (d, 1H), 7.54 (s, 1H), 7.40 (d, 1H), 7.23 (t, 1H), 6.98 (t, 1H).

20 Step B: Preparation of (2-chlorophenyl)carbohydrazonic dibromide

To a solution of the product from Step A (20.5 g, 0.103 mol) in *N,N*-dimethylformamide (188 mL) at 0 °C was added *N*-bromosuccinimide (35.7 g, 0.206 mol) portionwise over 30 min. The resulting mixture was stirred overnight at ambient temperature. The reaction mixture was diluted with water (150 mL) and extracted with diethyl ether (3 x 200 mL). The combined organic extracts were dried (MgSO₄), absorbed onto silica gel and purified by chromatography to afford the title compound as a red oil (12.0 g).

¹H NMR (CDCl₃) δ 8.15 (br d, 1H), 7.41 (d, 1H), 7.31 (d, 1H), 7.21 (d, 1H), 6.90 (d, 1H).

30 Step C: Preparation of methyl 3-bromo-1-(2-chlorophenyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazole-5-carboxylate

In a solution of the product from Step B (12.0 g, 38.5 mmol) in *N,N*-dimethylformamide (110 mL) was added methyl acrylate (13.85 mL, 153.8 mmol) in one portion, followed by dropwise addition of *N,N*-diisopropylethylamine (7.38 mL, 42.3 mmol) over 15 minutes. The reaction mixture was then stirred at ambient temperature for 1 h. The reaction mixture was diluted with water (200 mL) and extracted with diethyl ether (2 x 200 mL). The combined extracts were washed with water and brine. The ether extracts

00150

14

134

for 20 hours. The reaction mixture was then cooled, and most of the dimethylformamide was removed by concentration on a rotary evaporator at reduced pressure. Water (200 mL) was added to the oily solid followed by ethylenediamine (20 mL), and the mixture was stirred vigorously to dissolve most of the solids. Residual solids were removed by filtration, and concentrated hydrochloric acid was added to the filtrate to adjust the pH to 5. As the pH decreased, some solids precipitated. The resulting mixture was partitioned between ethyl acetate and water. The separated organic solution was dried (MgSO₄), filtered and concentrated under reduced pressure. The residual solids were triturated with a mixture of ether, hexane and ethyl acetate to afford the title compound as a tan solid (7.61 g).

¹H NMR (Me₂SO-*d*₆) δ 7.97 (s, 1H), 7.50 (s, 1H), 7.3-7.5 (br s, 1H), 2.12 (s, 3H).

Step H: Preparation of 2-[3-bromo-1-(2-chlorophenyl)-1H-pyrazol-5-yl]-8-methyl-4-oxo-4H-3,1-benzoxazine-6-carbonitrile

To a solution of 3-bromo-1-(2-chlorophenyl)-1H-pyrazole-5-carboxylic acid (i.e. the carboxylic acid product of Step E) (2.0 g, 6.29 mmol) and 2-amino-3-methyl-5-cyanobenzoic acid (i.e. the product of Step G) (1.1 g, 6.29 mmol) in acetonitrile (60 mL) at room temperature was added 3-picoline (3.2 mL, 32.7 mmol). The reaction mixture was stirred for 5 minutes and then cooled to -10 °C. Methanesulfonyl chloride (1.3 mL, 16.4 mmol) was then added dropwise, and after completion of the addition the reaction mixture was warmed to room temperature. On stirring overnight at room temperature, the reaction mixture formed a solid precipitate. The solid was isolated by filtration, washed with water, dissolved in excess methylene chloride and dried (MgSO₄). After removal of solvent, the residue was purified by chromatography on silica gel to afford the title compound (1.9 g).

¹H NMR (CDCl₃) δ 8.31 (s, 1H), 7.73 (s, 1H), 7.45-7.6 (m, 4H), 7.31 (s, 1H), 1.84 (s, 1H).

Step I: Preparation of 3-bromo-1-(2-chlorophenyl)-N-[4-cyano-2-methyl-6-[(1-methylethyl)amino]carbonyl]phenyl]-1H-pyrazole-5-carboxamide

To a solution of 2-[3-bromo-1-(2-chlorophenyl)-1H-pyrazol-5-yl]-8-methyl-4-oxo-4H-3,1-benzoxazine-6-carbonitrile (i.e. the product of Step H) (2.7 g, 5.7 mmol) in acetonitrile (150 mL) was added dropwise isopropylamine (1.95 mL, 22.9 mmol) and then the reaction was warmed to about 50 °C using a water bath until all solids dissolved. The reaction mixture was stirred at ambient temperature for 2 hours. As the reaction progressed, a thick white solid formed. The solids were isolated by filtration and washed with diethyl ether and hexane to afford the title compound, a compound of the present invention, as a white solid (2.34 g) that melted at 145-149 °C.

¹H NMR (CDCl₃) δ 10.5 (br s, 1H), 7.59 (d, 1H), 7.56 (m, 2H), 7.4 (m, 3H), 7.02 (s, 1H), 5.98 (br d, 1H), 4.2 (m, 1H), 2.25 (s, 3H), 1.27 (d, 6H)

EXAMPLE 2Preparation of 3-bromo-1-(2-chlorophenyl)-N-[4-cyano-2-methyl-6-[(methylamino)-carbonyl]phenyl]-1H-pyrazole-5-carboxamide

To a solution of 2-[3-bromo-1-(2-chlorophenyl)-1H-pyrazol-5-yl]-8-methyl-4-oxo-4H-3,1-benzoxazine-6-carbonitrile (i.e. the product of Example 1, Step H) (2.7 g, 5.7 mmol) in acetonitrile (150 mL) was added dropwise methylamine (2.0 M solution in THF, 18.0 mL, 36.0 mmol), and the mixture was then stirred at room temperature for 30 minutes. As the reaction progressed, a thick white solid formed. The reaction mixture was cooled to 0 °C, and the solids were isolated by filtration and purified by silica gel chromatography to afford the title compound, a compound of the present invention, as a white solid (2.1 g) that melted at 242-243 °C.

¹H NMR (CDCl₃) δ 10.45 (br s, 1H), 7.5-7.6 (m, 3H), 7.4 (m, 3H), 7.03 (s, 1H), 6.3 (br d, 1H), 2.98 (d, 3H), 2.25 (s, 3H).

EXAMPLE 3Preparation of 3-bromo-1-(2-chlorophenyl)-N-[2, 4-dichloro-6-[(methylamino)-carbonyl]phenyl]-1H-pyrazole-5-carboxamideStep A: Preparation of 2-[3-bromo-1-(2-chlorophenyl)-1H-pyrazol-5-yl]-6,8-dichloro-4H-3,1-benzoxazin-4-one

To a mixture of 3-bromo-1-(2-chlorophenyl)-1H-pyrazole-5-carboxylic acid (i.e. the carboxylic acid product of Example 1, Step E) (3.0 g, 9.44 mmol) and 3,5-dichloroanthranilic acid (1.94 g, 9.44 mmol) in acetonitrile (60 mL) was added 3-picoline (4.81 mL, 49.1 mmol) at room temperature, and the reaction mixture was stirred for 5 minutes. The reaction mixture was cooled to -10 °C and methanesulfonyl chloride (1.91 mL, 24.56 mmol) in acetonitrile (5 mL) was added dropwise. The reaction mixture was warmed to room temperature and stirred overnight. The resulting solids were isolated by filtration, washed with water, then dissolved in excess methylene chloride and dried (MgSO₄). The solvent was evaporated under reduced pressure, and the residual solid was purified by chromatography on silica gel to afford the title compound (2.0 g).

¹H NMR (CDCl₃) δ 8.0 (s, 1H), 7.72 (s, 1H), 7.4-7.55 (m, 4H), 7.28 (s, 1H)

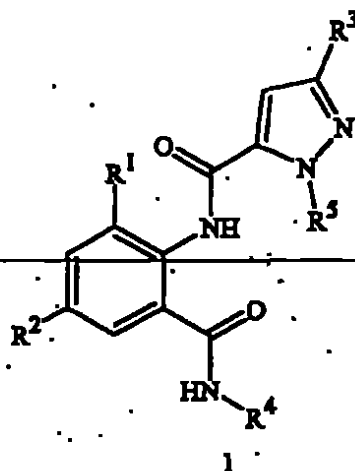
Step B: Preparation of 3-bromo-1-(2-chlorophenyl)-N-[2,4-dichloro-6-[(methylamino)carbonyl]phenyl]-1H-pyrazole-5-carboxamide

To a solution of 2-[3-bromo-1-(2-chlorophenyl)-1H-pyrazol-5-yl]-6,8-dichloro-4H-3,1-benzoxazin-4-one (i.e. the product of Step A) (2.4 g, 8.8 mmol) in acetonitrile (150 mL) cooled to 0 °C was added dropwise methylamine (2.0 M solution in THF, 17.7 mL, 35.4 mmol), and the reaction mixture was stirred for 15 min. As the reaction progressed, a thick white solid formed. The solids were isolated by filtration and purified by silica gel

CLAIMS

What is claimed is:

1. A compound of Formula 1, an *N*-oxide or a salt thereof



wherein

R^1 is Me, Cl, Br or I;

R^2 is -CN;

R^3 is Cl, Br, CF_3 , OCH_2CF_3 or OCF_2H ;

R^4 is H; or C_1-C_4 alkyl, C_2-C_4 alkenyl or C_2-C_4 alkynyl, each optionally substituted with CN or SMe; and

R^5 is phenyl substituted with 1 to 3 substituents selected from the group consisting of F, Cl, Br and Me.

2. The compound of Claim 1 wherein:

R^3 is Cl, Br or CF_3 ;

R^4 is Me, Et, *i*-Pr or *t*-Bu; and

R^5 is 2-chlorophenyl, 2-fluorophenyl, 2-bromophenyl, 2,4-dichlorophenyl, 2-chloro-4-fluorophenyl, 2,6-dichlorophenyl, 2,6-difluorophenyl or 2,4,6-trichlorophenyl.

3. A composition for controlling an invertebrate pest comprising a biologically effective amount of a compound of Claim 1 and at least one additional component selected from the group consisting of a surfactant, a solid diluent and a liquid diluent, said composition optionally further comprising an effective amount of at least one additional biologically active compound or agent.

4. A composition of Claim 3 wherein at least one additional biologically active compound or agent is selected from insecticides of the group consisting of pyrethroids, carbamates, neonicotinoids, neuronal sodium channel blockers, insecticidal macrocyclic lactones, γ -aminobutyric acid antagonists, insecticidal ureas, juvenile hormone mimics, members of *Bacillus thuringiensis*, *Bacillus thuringiensis* delta endotoxin, and naturally occurring or genetically modified viral insecticides.

5. The composition of Claim 3 wherein the at least one additional biologically active compound or agent is selected from the group consisting of ~~abamectin, acophate, acetamiprid, acetoprole, amidoflumet, avermectin,~~ azadirachtin, azinphos-methyl, bifenthrin, bifenazate, bistrifluron, buprofezin, carbofuran, chlorfenapyr, chlorflazuron, chlorpyrifos, chlorpyrifos-methyl, chromafenozide, clothianidin, cyfluthrin, beta-cyfluthrin, cyhalothrin, lambda-cyhalothrin, cypermethrin, cyromazine, deltamethrin, diafenthiuron, diazinon, diflubenzuron, dimethoate, dinotefuran, diofenolan, emamectin, endosulfan, esfenvalerate, ethiprole, fenothicarb, fenoxycarb, fenpropathrin, fenvalerate, fipronil, flonicamid, flucythrinate, tau-fluvalinate, flufenexim, flufenoxuron, gamma-chalothrin, halofenozide, hexaflumuron, imidacloprid, indoxacarb, isofenphos, lufenuron, malathion, metaldehyde, methamidophos, methidathion, methomyl, methoprene, methoxychlor, methoxyfenozide, metofluthrin, monocrotophos, methoxyfenozide, novaluron, noviflumuron, oxamyl, parathion, parathion-methyl, permethrin, phorate, phosalone, phosmet, phosphamidon, pirimicarb, profenofos, profluthrin, protrifenbutate, pymetrozine, pyridalyl, pyriproxyfen, rotenone, spinosad, spiromesifen, sulprofos, tebufenozide, teflubenzuron, tefluthrin, terbufos, tetrachlorvinphos, thiacloprid, thiamethoxam, thiodicarb, thiosultap-sodium, tolfenpyrad, talomethrin, trichlorfon, triflumuron, aldicarb, fenamiphos, amitraz, chinomethionat, chlorobenzilate, cyhexatin, dicofol, dienochlor, etoxazole, fenazaquin, fenbutatin oxide, fenpyroximate, hexythiazox, propargite, pyridaben, tebufenpyrad, *Bacillus thuringiensis aizawai*, *Bacillus thuringiensis kurstaki*, *Bacillus thuringiensis* delta endotoxin, baculovirus, entomopathogenic bacteria, entomopathogenic virus and entomopathogenic fungi.

6. The composition of Claim 3 wherein the at least one additional biologically active compound or agent is selected from the group consisting of cypermethrin, cyhalothrin, cyfluthrin and beta-cyfluthrin, esfenvalerate,

fenvalerate, tralomethrin, fenothicarb, methomyl, oxamyl, thiodicarb, acetamiprid, clothianidin, imidacloprid, thiamethoxam, thiacloprid, indoxacarb, spinosad, abamectin, avermectin, emamectin, endosulfan, ethiprole, fipronil, flufenoxuron, triflumuron, diofenolan, pyriproxyfen, pymetrozine, amitraz, *Bacillus thuringiensis aizawai*, *Bacillus thuringiensis kurstaki*, *Bacillus thuringiensis* delta endotoxin and entomophagous fungi.

7. A method for controlling an invertebrate pest comprising contacting the invertebrate pest or its environment with a biologically effective amount of a compound of Claim 1.

8. A method for controlling an invertebrate pest comprising contacting the invertebrate pest or its environment with a biologically effective amount of a composition of Claim 3.

9. The method of Claim 7 or Claim 8 wherein the invertebrate pest is a cockroach, an ant or a termite which is contacted by the compound by consuming a bait composition comprising the compound.

10. The method of Claim 7 or Claim 8 wherein the invertebrate pest is a mosquito, a black fly, a stable fly, a deer fly, a horse fly, a wasp, a yellow jacket, a hornet, a tick, a spider, an ant, or a gnat which is contacted by a spray composition comprising the compound dispensed from a spray container.

11. The method of Claim 8 wherein a plant is contacted with the composition applied as a soil drench of a liquid formulation.

12. The composition of Claim 3 in the form of a soil drench liquid formulation.

13. A spray composition, comprising:

- (a) a compound of Claim 1; and
- (b) a propellant.

14. A bait composition, comprising:

- (a) a compound of Claim 1;
- (b) one or more food materials;

- (c) optionally an attractant; and
- (d) optionally a humectant.

15. A device for controlling an invertebrate pest, comprising:

- (a) the bait composition of Claim 14; and
 - (b) a housing adapted to receive the bait composition, wherein the housing has at least one opening sized to permit the invertebrate pest to pass through the opening so the invertebrate pest can gain access to the bait composition from a location outside the housing, and wherein the housing is further adapted to be placed in or near a locus of potential or known activity for the invertebrate pest.
-

PATENT COOPERATION TREATY

~~00165~~
190

IN THE APPLICATION OF:

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/US2005/012465

FILED: APRIL 12, 2005

CASE NO.: BA9332WOPCT

FOR: ANTHRANILAMIDE INSECTICIDES

LETTER ACCOMPANYING AMENDMENT
UNDER PCT ARTICLE 34

THE EUROPEAN PATENT OFFICE (IPEA)

Erhardtstrasse 27

D-80298 Munich 2, Germany

Attn: A. Zellner

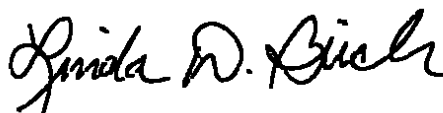
Dear Sirs:

In response to the Written Opinion mailed 18 November 2005 in the above-referenced Application, an Article 19 Amendment was filed with the International Bureau on 04 January 2006, a copy of which is enclosed for convenience.

In addition to the claim amendments made in the Article 19 Amendment, Applicants respectfully request amendments to the description in order to correct obvious errors in compound names. Clean replacement sheets for pages 12, 14 and 15 are enclosed along with a marked-up version of these pages.

Acceptance of this Amendment is respectfully requested.

Respectfully submitted,



LINDA D. BIRCH
AGENT FOR APPLICANTS
Telephone: (302) 992-4949
Facsimile: (302) 892-7949

Dated: 05 January 2006

Enclosures

PATENT COOPERATION TREATY

IN THE APPLICATION OF:

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/US05/12465

FILED: APRIL 12, 2005

CASE NO.: BA9332WOPCT

FOR: ANTHRANILAMIDE INSECTICIDES

**LETTER ACCOMPANYING AMENDMENT AND STATEMENT
UNDER PCT ARTICLE 19**

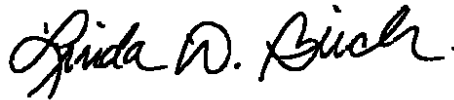
THE INTERNATIONAL BUREAU OF WIPO
34, Chemin des Colombettes
1211 Geneva 20
Switzerland

Transmitted herewith are replacement sheets for the sheets of claims of the above-referenced international application as originally filed. The following indicates the differences between the claims as filed and as amended:

Claim 1 has been amended to limit R² to -CN. Basis for this Amendment can be found at page 4, lines 16-20, Embodiments 5, 6 and 8. Claim 2 has been canceled. Claim 3 has been amended to delete "R² is CN" which is redundant in view of the amendment to Claim 1. The remaining claims have been accordingly renumbered and their dependencies revised in view of the renumbering.

Acceptance of this Amendment is respectfully requested.

Respectfully submitted,



LINDA D. BIRCH
AGENT FOR APPLICANTS
Telephone: (302) 992-4949
Facsimile: (302) 892-7949

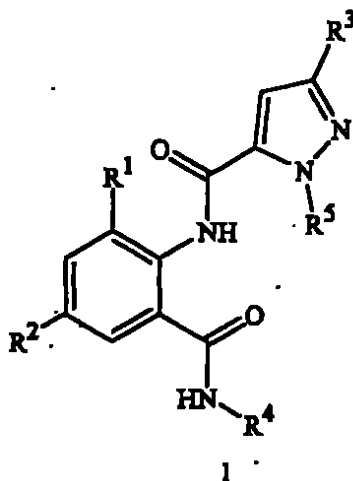
Dated: 04 January 2006

Attachments: Replacements Sheets for pages 49-52

CLAIMS

What is claimed is:

1. A compound of Formula 1, an *N*-oxide or a salt thereof



wherein

R^1 is Me, Cl, Br or I;

R^2 is -CN;

R^3 is Cl, Br, CF_3 , OCH_2CF_3 or OCF_2H ;

R^4 is H; or C_1-C_4 alkyl, C_2-C_4 alkenyl or C_2-C_4 alkynyl, each optionally substituted with CN or SMe; and

R^5 is phenyl substituted with 1 to 3 substituents selected from the group consisting of F, Cl, Br and Me.

2. The compound of Claim 1 wherein:

R^3 is Cl, Br or CF_3 ;

R^4 is Me, Et, *i*-Pr or *t*-Bu; and

R^5 is 2-chlorophenyl, 2-fluorophenyl, 2-bromophenyl, 2,4-dichlorophenyl, 2-chloro-4-fluorophenyl, 2,6-dichlorophenyl, 2,6-difluorophenyl or 2,4,6-trichlorophenyl.

3. A composition for controlling an invertebrate pest comprising a biologically effective amount of a compound of Claim 1 and at least one additional component selected from the group consisting of a surfactant, a solid diluent and a liquid diluent, said composition optionally further comprising an effective amount of at least one additional biologically active compound or agent.

4. A composition of Claim 3 wherein at least one additional biologically active compound or agent is selected from insecticides of the group consisting of pyrethroids, carbamates, neonicotinoids, neuronal sodium channel blockers, insecticidal macrocyclic lactones, γ -aminobutyric acid antagonists, insecticidal ureas, juvenile hormone mimics, members of *Bacillus thuringiensis*, *Bacillus thuringiensis* delta endotoxin, and naturally occurring or genetically modified viral insecticides.

5. The composition of Claim 3 wherein the at least one additional biologically active compound or agent is selected from the group consisting of abamectin, acephate, acetamiprid, acetoprole, amidoflumet, avermectin, azadirachtin, azinphos-methyl, bifenthrin, bifenazate, bistrifluron, buprofezin, carbofuran, chlorfenapyr, chlorfluazuron, chlorpyrifos, chlorpyrifos-methyl, chromafenozide, clothianidin, cyfluthrin, beta-cyfluthrin, cyhalothrin, lambda-cyhalothrin, cypermethrin, cyromazine, deltamethrin, diafenthiuron, diazinon, diflubenzuron, dimethoate, dinotefuran, diofenolan, emamectin, endosulfan, esfenvalerate, ethiprole, fenothicarb, fenoxycarb, fenpropathrin, fenvalerate, fipronil, flonicamid, flucythrinate, tau-fluvalinate, flufenerim, flufenoxuron, gamma-chalothrin, halofenozide, hexaflumuron, imidacloprid, indoxacarb, isofenphos, lufenuron, malathion, metaldehyde, methamidophos, methidathion, methomyl, methoprene, methoxychlor, methoxyfenozide, metofluthrin, monocrotophos, methoxyfenozide, novaluron, noviflumuron, oxamyl, parathion, parathion-methyl, permethrin, phorate, phosalone, phosmet, phosphamidon, pirimicarb, profenofos, profluthrin, protrifenbute, pymetrozine, pyridalyl, pyriproxyfen, rotenone, spinosad, spiromesifen, sulprofos, tebufenozide, teflubenzuron, tefluthrin, terbufos, tetrachlorvinphos, thiacloprid, thiamethoxam, thiodicarb, thiosultap-sodium, tolfenpyrad, talomethrin, trichlorfon, triflumuron, aldicarb, fenamiphos, amitraz, chinomethionat, chlorobenzilate, cyhexatin, dicofol, dienochlor, etoxazole, fenazaquin, fenbutatin oxide, fenpyroximate, hexythiazox, propargite, pyridaben, tebufenpyrad, *Bacillus thuringiensis aizawai*, *Bacillus thuringiensis kurstaki*, *Bacillus thuringiensis* delta endotoxin, baculovirus, entomopathogenic bacteria, entomopathogenic virus and entomopathogenic fungi.

6. The composition of Claim 3 wherein the at least one additional biologically active compound or agent is selected from the group consisting of cypermethrin, cyhalothrin, cyfluthrin and beta-cyfluthrin, esfenvalerate,

fenvalerate, tralomethrin, fenothicarb, methomyl, oxamyl, thiodicarb, acetamiprid, clothianidin, imidacloprid, thiamethoxam, thiacloprid, indoxacarb, spinosad, abamectin, avermectin, emamectin, endosulfan, ethiprole, fipronil, flufenoxuron, triflumuron, diofenolan, pyriproxifen, pymetrozine, amitraz, *Bacillus thuringiensis aizawai*, *Bacillus thuringiensis kurstaki*, *Bacillus thuringiensis* delta endotoxin and entomophagous fungi.

7. A method for controlling an invertebrate pest comprising contacting the invertebrate pest or its environment with a biologically effective amount of a compound of Claim 1.

8. A method for controlling an invertebrate pest comprising contacting the invertebrate pest or its environment with a biologically effective amount of a composition of Claim 3.

9. The method of Claim 7 or Claim 8 wherein the invertebrate pest is a cockroach, an ant or a termite which is contacted by the compound by consuming a bait composition comprising the compound.

10. The method of Claim 7 or Claim 8 wherein the invertebrate pest is a mosquito, a black fly, a stable fly, a deer fly, a horse fly, a wasp, a yellow jacket, a hornet, a tick, a spider, an ant, or a gnat which is contacted by a spray composition comprising the compound dispensed from a spray container.

11. The method of Claim 8 wherein a plant is contacted with the composition applied as a soil drench of a liquid formulation.

12. The composition of Claim 3 in the form of a soil drench liquid formulation.

13. A spray composition, comprising:

- (a) a compound of Claim 1; and
- (b) a propellant.

14. A bait composition, comprising:

- (a) a compound of Claim 1;
- (b) one or more food materials;

- (c) optionally an attractant; and
- (d) optionally a humectant.

15. A device for controlling an invertebrate pest, comprising:

- (a) the bait composition of Claim 14; and
- (b) a housing adapted to receive the bait composition, wherein the housing has at least one opening sized to permit the invertebrate pest to pass through the opening so the invertebrate pest can gain access to the bait composition from a location outside the housing, and wherein the housing is further adapted to be placed in or near a locus of potential or known activity for the invertebrate pest.

It is believed that one skilled in the art using the preceding description can utilize the present invention to its fullest extent. The following Examples are, therefore, to be construed as merely illustrative, and not limiting of the disclosure in any way whatsoever. ¹H NMR spectra are reported in ppm downfield from tetramethylsilane; s is singlet, d is doublet, t is triplet, q is quartet, m is multiplet, dd is doublet of doublets, br s is broad singlet.

EXAMPLE 1

Preparation of 3-bromo-1-(2-chlorophenyl)-N-[4-cyano-2-methyl-6-[(1-methylethyl)amino]-carbonyl]phenyl]-1H-pyrazole-5-carboxamide

10 Step A: Preparation of (2E)-[(2-chlorophenyl)hydrazono]acetic acid

To a solution of 2-chlorophenyl hydrazine hydrochloride (18.8 g, 0.105 mol) in water (300 mL) at room temperature was added concentrated hydrochloric acid (13.2 g, 0.136 mol), followed by dropwise addition over 20 minutes of 50% glyoxylic acid (17.1 g, 0.115 mol) to form a thick precipitate. The reaction mixture was then stirred for 30 minutes. The product was isolated by filtration, washed with water, and then dissolved in ethyl acetate (400 mL). The resulting solution was dried (MgSO₄) and concentrated under reduced pressure to afford the title product as a tan solid (20.5 g).

¹H NMR (Me₂SO-*d*₆) δ 12.45 (s, 1H), 10.7 (s, 1H), 7.59 (d, 1H), 7.54 (s, 1H), 7.40 (d, 1H), 7.23 (t, 1H), 6.98 (t, 1H).

20 Step B: Preparation of (2-chlorophenyl)carbonohydrazone dibromide

To a solution of the product from Step A (20.5 g, 0.103 mol) in *N,N*-dimethylformamide (188 mL) at 0 °C was added *N*-bromosuccinimide (35.7 g, 0.206 mol) portionwise over 30 min. The resulting mixture was stirred overnight at ambient temperature. The reaction mixture was diluted with water (150 mL) and extracted with diethyl ether (3 x 200 mL). The combined organic extracts were dried (MgSO₄), absorbed onto silica gel and purified by chromatography to afford the title compound as a red oil (12.0 g).

¹H NMR (CDCl₃) δ 8.15 (br d, 1H), 7.41 (d, 1H), 7.31 (d, 1H), 7.21 (d, 1H), 6.90 (d, 1H).

30 Step C: Preparation of methyl 3-bromo-1-(2-chlorophenyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazole-5-carboxylate

In a solution of the product from Step B (12.0 g, 38.5 mmol) in *N,N*-dimethylformamide (110 mL) was added methyl acrylate (13.85 mL, 153.8 mmol) in one portion, followed by dropwise addition of *N,N*-diisopropylethylamine (7.38 mL, 42.3 mmol) over 15 minutes. The reaction mixture was then stirred at ambient temperature for 1 h. The reaction mixture was diluted with water (200 mL) and extracted with diethyl ether (2 x 200 mL). The combined extracts were washed with water and brine. The ether extracts

for 20 hours. The reaction mixture was then cooled, and most of the dimethylformamide was removed by concentration on a rotary evaporator at reduced pressure. Water (200 mL) was added to the oily solid followed by ethylenediamine (20 mL), and the mixture was stirred vigorously to dissolve most of the solids. Residual solids were removed by filtration, and concentrated hydrochloric acid was added to the filtrate to adjust the pH to 5. As the pH decreased, some solids precipitated. The resulting mixture was partitioned between ethyl acetate and water. The separated organic solution was dried (MgSO₄), filtered and concentrated under reduced pressure. The residual solids were triturated with a mixture of ether, hexane and ethyl acetate to afford the title compound as a tan solid (7.61 g).

¹H NMR (Me₂SO-*d*₆) δ 7.97 (s, 1H), 7.50 (s, 1H), 7.3-7.5 (br s, 1H), 2.12 (s, 3H).

Step H: Preparation of 2-[3-bromo-1-(2-chlorophenyl)-1H-pyrazol-5-yl]-8-methyl-4-oxo-4H-3,1-benzoxazine-6-carbonitrile

To a solution of 3-bromo-1-(2-chlorophenyl)-1H-pyrazole-5-carboxylic acid (i.e. the carboxylic acid product of Step E) (2.0 g, 6.29 mmol) and 2-amino-3-methyl-5-cyanobenzoic acid (i.e. the product of Step G) (1.1 g, 6.29 mmol) in acetonitrile (60 mL) at room temperature was added 3-picoline (3.2 mL, 32.7 mmol). The reaction mixture was stirred for 5 minutes and then cooled to -10 °C. Methanesulfonyl chloride (1.3 mL, 16.4 mmol) was then added dropwise, and after completion of the addition the reaction mixture was warmed to room temperature. On stirring overnight at room temperature, the reaction mixture formed a solid precipitate. The solid was isolated by filtration, washed with water, dissolved in excess methylene chloride and dried (MgSO₄). After removal of solvent, the residue was purified by chromatography on silica gel to afford the title compound (1.9 g).

¹H NMR (CDCl₃) δ 8.31 (s, 1H), 7.73 (s, 1H), 7.45-7.6 (m, 4H), 7.31 (s, 1H), 1.84 (s, 1H).

Step I: Preparation of 3-bromo-1-(2-chlorophenyl)-N-[4-cyano-2-methyl-6-[[[(1-methylethyl)amino]carbonyl]phenyl]-1H-pyrazole-5-carboxamide

To a solution of 2-[3-bromo-1-(2-chlorophenyl)-1H-pyrazol-5-yl]-8-methyl-4-oxo-4H-3,1-benzoxazine-6-carbonitrile (i.e. the product of Step H) (2.7 g, 5.7 mmol) in acetonitrile (150 mL) was added dropwise isopropylamine (1.95 mL, 22.9 mmol) and then the reaction was warmed to about 50 °C using a water bath until all solids dissolved. The reaction mixture was stirred at ambient temperature for 2 hours. As the reaction progressed, a thick white solid formed. The solids were isolated by filtration and washed with diethyl ether and hexane to afford the title compound, a compound of the present invention, as a white solid (2.34 g) that melted at 145-149 °C.

¹H NMR (CDCl₃) δ 10.5 (br s, 1H), 7.59 (d, 1H), 7.56 (m, 2H), 7.4 (m, 3H), 7.02 (s, 1H), 5.98 (br d, 1H), 4.2 (m, 1H), 2.25 (s, 3H), 1.27 (d, 6H)

EXAMPLE 2Preparation of 3-bromo-1-(2-chlorophenyl)-N-[4-cyano-2-methyl-6-[(methylamino)carbonyl]phenyl]-1H-pyrazole-5-carboxamide

To a solution of 2-[3-bromo-1-(2-chlorophenyl)-1H-pyrazol-5-yl]-8-methyl-4-oxo-4H-3,1-benzoxazine-6-carbonitrile (i.e. the product of Example 1, Step H) (2.7 g, 5.7 mmol) in acetonitrile (150 mL) was added dropwise methylamine (2.0 M solution in THF, 18.0 mL, 36.0 mmol), and the mixture was then stirred at room temperature for 30 minutes. As the reaction progressed, a thick white solid formed. The reaction mixture was cooled to 0 °C, and the solids were isolated by filtration and purified by silica gel chromatography to afford the title compound, a compound of the present invention, as a white solid (2.1 g) that melted at 242-243 °C.

¹H NMR (CDCl₃) δ 10.45 (br s, 1H), 7.5-7.6 (m, 3H), 7.4 (m, 3H), 7.03 (s, 1H), 6.3 (br d, 1H), 2.98 (d, 3H), 2.25 (s, 3H).

EXAMPLE 3

15 Preparation of 3-bromo-1-(2-chlorophenyl)-N-[2, 4-dichloro-6-[(methylamino)carbonyl]phenyl]-1H-pyrazole-5-carboxamide

Step A: Preparation of 2-[3-bromo-1-(2-chlorophenyl)-1H-pyrazol-5-yl]-6,8-dichloro-4H-3,1-benzoxazin-4-one

To a mixture of 3-bromo-1-(2-chlorophenyl)-1H-pyrazole-5-carboxylic acid (i.e. the carboxylic acid product of Example 1, Step E) (3.0 g, 9.44 mmol) and 3,5-dichloroanthranilic acid (1.94 g, 9.44 mmol) in acetonitrile (60 mL) was added 3-picoline (4.81 mL, 49.1 mmol) at room temperature, and the reaction mixture was stirred for 5 minutes. The reaction mixture was cooled to -10 °C and methanesulfonyl chloride (1.91 mL, 24.56 mmol) in acetonitrile (5 mL) was added dropwise. The reaction mixture was warmed to room temperature and stirred overnight. The resulting solids were isolated by filtration, washed with water, then dissolved in excess methylene chloride and dried (MgSO₄). The solvent was evaporated under reduced pressure, and the residual solid was purified by chromatography on silica gel to afford the title compound (2.0 g).

¹H NMR (CDCl₃) δ 8.0 (s, 1H), 7.72 (s, 1H), 7.4-7.55 (m, 4H), 7.28 (s, 1H)

30 Step B: Preparation of 3-bromo-1-(2-chlorophenyl)-N-[2,4-dichloro-6-[(methylamino)carbonyl]phenyl]-1H-pyrazole-5-carboxamide

To a solution of 2-[3-bromo-1-(2-chlorophenyl)-1H-pyrazol-5-yl]-6,8-dichloro-4H-3,1-benzoxazin-4-one (i.e. the product of Step A) (2.4 g, 8.8 mmol) in acetonitrile (150 mL) cooled to 0 °C was added dropwise methylamine (2.0 M solution in THF, 17.7 mL, 35.4 mmol), and the reaction mixture was stirred for 15 min. As the reaction progressed, a thick white solid formed. The solids were isolated by filtration and purified by silica gel

It is believed that one skilled in the art using the preceding description can utilize the present invention to its fullest extent. The following Examples are, therefore, to be construed as merely illustrative, and not limiting of the disclosure in any way whatsoever. ¹H NMR spectra are reported in ppm downfield from tetramethylsilane; s is singlet, d is doublet, t is triplet, q is quartet, m is multiplet, dd is doublet of doublets, br s is broad singlet.

EXAMPLE 1

Preparation of 3-bromo-1-(2-chlorophenyl)-N-[4-cyano-2-methyl-6-[[[(1-methylethyl)amino]-carbonyl]phenyl]-1H-pyrazol-5-carboxamide]

10 Step A: Preparation of (2E)-[(2-chlorophenyl)hydrazono]acetic acid

To a solution of 2-chlorophenyl hydrazine hydrochloride (18.8 g, 0.105 mol) in water (300 mL) at room temperature was added concentrated hydrochloric acid (13.2 g, 0.136 mol), followed by dropwise addition over 20 minutes of 50% glyoxylic acid (17.1 g, 0.115 mol) to form a thick precipitate. The reaction mixture was then stirred for 30 minutes. The product was isolated by filtration, washed with water, and then dissolved in ethyl acetate (400 mL). The resulting solution was dried (MgSO₄) and concentrated under reduced pressure to afford the title product as a tan solid (20.5 g).

¹H NMR (Me₂SO-*d*₆) δ 12.45 (s, 1H), 10.7 (s, 1H), 7.59 (d, 1H), 7.54 (s, 1H), 7.40 (d, 1H), 7.23 (t, 1H), 6.98 (t, 1H).

20 Step B: Preparation of (2-chlorophenyl)carbonohydrazonic dibromide

To a solution of the product from Step A (20.5 g, 0.103 mol) in *N,N*-dimethylformamide (188 mL) at 0 °C was added *N*-bromosuccinimide (35.7 g, 0.206 mol) portionwise over 30 min. The resulting mixture was stirred overnight at ambient temperature. The reaction mixture was diluted with water (150 mL) and extracted with diethyl ether (3 x 200 mL). The combined organic extracts were dried (MgSO₄), absorbed onto silica gel and purified by chromatography to afford the title compound as a red oil (12.0 g).

¹H NMR (CDCl₃) δ 8.15 (br d, 1H), 7.41 (d, 1H), 7.31 (d, 1H), 7.21 (d, 1H), 6.90 (d, 1H).

30 Step C: Preparation of methyl 3-bromo-1-(2-chlorophenyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazole-5-carboxylate

In a solution of the product from Step B (12.0 g, 38.5 mmol) in *N,N*-dimethylformamide (110 mL) was added methyl acrylate (13.85 mL, 153.8 mmol) in one portion, followed by dropwise addition of *N,N*-diisopropylethylamine (7.38 mL, 42.3 mmol) over 15 minutes. The reaction mixture was then stirred at ambient temperature for 1 h. The reaction mixture was diluted with water (200 mL) and extracted with diethyl ether (2 x 200 mL). The combined extracts were washed with water and brine. The ether extracts

for 20 hours. The reaction mixture was then cooled, and most of the dimethylformamide was removed by concentration on a rotary evaporator at reduced pressure. Water (200 mL) was added to the oily solid followed by ethylenediamine (20 mL), and the mixture was stirred vigorously to dissolve most of the solids. Residual solids were removed by filtration, and concentrated hydrochloric acid was added to the filtrate to adjust the pH to 5. As the pH decreased, some solids precipitated. The resulting mixture was partitioned between ethyl acetate and water. The separated organic solution was dried (MgSO_4), filtered and concentrated under reduced pressure. The residual solids were triturated with a mixture of ether, hexane and ethyl acetate to afford the title compound as a tan solid (7.61 g).

^1H NMR ($\text{Me}_2\text{SO}-d_6$) δ 7.97 (s, 1H), 7.50 (s, 1H), 7.3-7.5 (br s, 1H), 2.12 (s, 3H).

Step H: Preparation of 2-[3-bromo-1-(2-chlorophenyl)-1H-pyrazol-5-yl]-8-methyl-4-oxo-4H-3,1-benzoxazine-6-carbonitrile

To a solution of 3-bromo-1-(2-chlorophenyl)-1H-pyrazole-5-carboxylic acid (i.e. the carboxylic acid product of Step E) (2.0 g, 6.29 mmol) and 2-amino-3-methyl-5-cyanobenzoic acid (i.e. the product of Step G) (1.1 g, 6.29 mmol) in acetonitrile (60 mL) at room temperature was added 3-picoline (3.2 mL, 32.7 mmol). The reaction mixture was stirred for 5 minutes and then cooled to -10°C . Methanesulfonyl chloride (1.3 mL, 16.4 mmol) was then added dropwise, and after completion of the addition the reaction mixture was warmed to room temperature. On stirring overnight at room temperature, the reaction mixture formed a solid precipitate. The solid was isolated by filtration, washed with water, dissolved in excess methylene chloride and dried (MgSO_4). After removal of solvent, the residue was purified by chromatography on silica gel to afford the title compound (1.9 g).

^1H NMR (CDCl_3) δ 8.31 (s, 1H), 7.73 (s, 1H), 7.45-7.6 (m, 4H), 7.31 (s, 1H), 1.84 (s, 1H).

Step I: Preparation of 3-bromo-1-(2-chlorophenyl)-N-[4-cyano-2-methyl-6-~~[(1-methylethyl)amino]carbonyl]phenyl]-1H-pyrazol-5-carboxamide~~

pyrazole

To a solution of 2-[3-bromo-1-(2-chlorophenyl)-1H-pyrazol-5-yl]-8-methyl-4-oxo-4H-3,1-benzoxazine-6-carbonitrile (i.e. the product of Step H) (2.7 g, 5.7 mmol) in acetonitrile (150 mL) was added dropwise isopropylamine (1.95 mL, 22.9 mmol) and then the reaction was warmed to about 50°C using a water bath until all solids dissolved. The reaction mixture was stirred at ambient temperature for 2 hours. As the reaction progressed, a thick white solid formed. The solids were isolated by filtration and washed with diethyl ether and hexane to afford the title compound, a compound of the present invention, as a white solid (2.34 g) that melted at $145\text{-}149^\circ\text{C}$.

^1H NMR (CDCl_3) δ 10.5 (br s, 1H), 7.59 (d, 1H), 7.56 (m, 2H), 7.4 (m, 3H), 7.02 (s, 1H), 5.98 (br d, 1H), 4.2 (m, 1H), 2.25 (s, 3H), 1.27 (d, 6H)

EXAMPLE 2

pyrazole Preparation of 3-bromo-1-(2-chlorophenyl)-N-[4-cyano-2-methyl-6-[(methylamino)carbonyl]phenyl]-1H-pyrazol-5-carboxamide

To a solution of 2-[3-bromo-1-(2-chlorophenyl)-1H-pyrazol-5-yl]-8-methyl-4-oxo-4H-3,1-benzoxazine-6-carbonitrile (i.e. the product of Example 1, Step H) (2.7 g, 5.7 mmol) in acetonitrile (150 mL) was added dropwise methylamine (2.0 M solution in THF, 18.0 mL, 36.0 mmol), and the mixture was then stirred at room temperature for 30 minutes. As the reaction progressed, a thick white solid formed. The reaction mixture was cooled to 0 °C, and the solids were isolated by filtration and purified by silica gel chromatography to afford the title compound, a compound of the present invention, as a white solid (2.1 g) that melted at 242-243 °C.

¹H NMR (CDCl₃) δ 10.45 (br s, 1H), 7.5-7.6 (m, 3H), 7.4 (m, 3H), 7.03 (s, 1H), 6.3 (br d, 1H), 2.98 (d, 3H), 2.25 (s, 3H).

EXAMPLE 3

pyrazole Preparation of 3-bromo-1-(2-chlorophenyl)-N-[2,4-dichloro-6-[(methylamino)carbonyl]phenyl]-1H-pyrazol-5-carboxamide

Step A: Preparation of 2-[3-bromo-1-(2-chlorophenyl)-1H-pyrazol-5-yl]-6,8-dichloro-4H-3,1-benzoxazin-4-one

To a mixture of 3-bromo-1-(2-chlorophenyl)-1H-pyrazole-5-carboxylic acid (i.e. the carboxylic acid product of Example 1, Step E) (3.0 g, 9.44 mmol) and 3,5-dichloroanthranilic acid (1.94 g, 9.44 mmol) in acetonitrile (60 mL) was added 3-picoline (4.81 mL, 49.1 mmol) at room temperature, and the reaction mixture was stirred for 5 minutes. The reaction mixture was cooled to -10 °C and methanesulfonyl chloride (1.91 mL, 24.56 mmol) in acetonitrile (5 mL) was added dropwise. The reaction mixture was warmed to room temperature and stirred overnight. The resulting solids were isolated by filtration, washed with water, then dissolved in excess methylene chloride and dried (MgSO₄). The solvent was evaporated under reduced pressure, and the residual solid was purified by chromatography on silica gel to afford the title compound (2.0 g).

¹H NMR (CDCl₃) δ 8.0 (s, 1H), 7.72 (s, 1H), 7.4-7.55 (m, 4H), 7.28 (s, 1H)

pyrazole Step B: Preparation of 3-bromo-1-(2-chlorophenyl)-N-[2,4-dichloro-6-[(methylamino)carbonyl]phenyl]-1H-pyrazol-5-carboxamide

To a solution of 2-[3-bromo-1-(2-chlorophenyl)-1H-pyrazol-5-yl]-6,8-dichloro-4H-3,1-benzoxazin-4-one (i.e. the product of Step A) (2.4 g, 8.8 mmol) in acetonitrile (150 mL) cooled to 0 °C was added dropwise methylamine (2.0 M solution in THF, 17.7 mL, 35.4 mmol), and the reaction mixture was stirred for 15 min. As the reaction progressed, a thick white solid formed. The solids were isolated by filtration and purified by silica gel

TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES

EN LA SOLICITUD DE:

E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

SOLICITUD INTERNACIONAL NO.: PCT/US2005/012465

PRESENTADA: 12 DE ABRIL DE 2005

CASO NO.: BA9332WOPCT

PARA: INSECTICIDAS DE ANTRANILAMIDA

CARTA QUE ACOMPAÑA LA MODIFICACIÓN**BAJO EL ARTÍCULO 34 DEL PCT**

LA OFICINA EUROPEA DE PATENTES (IPEA)

Erhardtstrasse 27

D-80298 Munich 2, Alemania

Attn: A. Zellner

Estimados Señores:

En respuesta a la Opinión Escrita enviada el 18 de noviembre de 2005 en la solicitud anteriormente referenciada, una modificación de Artículo 19 se presentó ante la Oficina Internacional el 4 de enero de 2006, se adjunta una copia por conveniencia.

Adicionalmente a las modificaciones a las reivindicaciones hechas bajo las modificaciones del Artículo 19, el solicitante respetuosamente solicita correcciones a la descripción para corregir errores obvios en los nombres de los compuestos. Se adjuntan hojas de reemplazo para las páginas 12, 14 y 15 así como una versión con las correcciones marcadas de éstas páginas.

La aceptación de esta modificación es solicitada respetuosamente.

Se suscribe respetuosamente,

LINDA D. BIRCH

FIRMADO AGENTE PARA LOS SOLICITANTES

Teléfonos: (302) 992-4949

Facsímile: (302) 892-7949

Fecha: 05 Enero de 2006

Anexos

TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES

EN LA SOLICITUD DE:

E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

SOLICITUD INTERNACIONAL NO.: PCT/US2005/012465

PRESENTADA: 12 DE ABRIL DE 2005

CASO NO.: BA9332WOPCT

PARA: INSECTICIDAS DE ANTRANILAMIDA

**CARTA QUE ACOMPAÑA LA MODIFICACIÓN Y LA AFIRMACIÓN BAJO EL
ARTÍCULO 19 DEL PCT**

LA OFICINA INTERNACIONAL DE LA OMPI

34 Chemin des Colombettes

1211 Geneva 20

Suiza

Se remiten aquí las hojas de reemplazo para las hojas de reivindicaciones de la solicitud internacional anteriormente referenciada según se presentó originalmente. Lo siguiente indica las diferencias entre las reivindicaciones como se presentaron y las modificadas:

La reivindicación 1 ha sido modificada para limitar R¹ a - CN. La base para esta modificación puede ser encontrada en la página 4, líneas 16 a 20, modalidades 5, 6 y 8. La reivindicación 2 ha sido cancelada. La reivindicación 3 ha sido modificada para eliminar "R² es CN" que es redundante en vista de la modificación de la reivindicación 1. El resto de las reivindicaciones han sido reenumeradas de acuerdo a lo anterior y sus dependencias revisadas en vista de la reenumeración.

La aceptación de esta modificación es solicitada respetuosamente.

Se suscribe respetuosamente,

LINDA D. BIRCH

FIRMADO AGENTE PARA LOS SOLICITANTES

Teléfonos: (302) 992-4949

Facsímile: (302) 892-7949

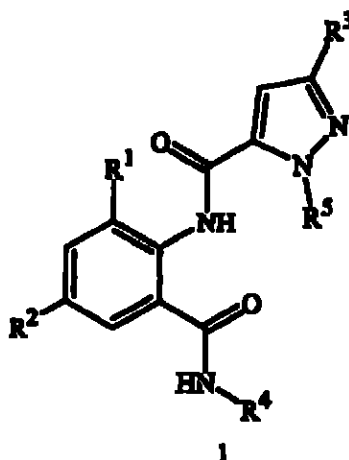
Fecha: 04 Enero de 2006

Anexos: Hojas de reemplazo para las páginas 49-52.

REIVINDICACIONES

Lo que se reivindica es:

1. Un compuesto de Fórmula I, un N-óxido o una sal de éste



en donde

R¹ es Me, Cl, Br, o I;

R² es -CN;

R³ Cl, Br, CF₃, OCH₂CF₃ o OCF₂H;

R⁴ es H; o alquilo C₁₋₄, alquenilo C₂₋₄, o alquinilo C₂₋₄, cada uno opcionalmente sustituido con CN, o Sme, y

R⁵ es fenilo sustituido con 1 a 3 sustituyentes seleccionados del grupo que consiste de F, Cl, Br y Me.

2. El compuesto de la Reivindicación 1 en donde:

R³ es Cl, Br, o CF₃,

R⁴ es Me, Et, i-Pr, o t-Bu;

R⁵ es 2-clorofenilo, 2-fluorofenilo, 2-bromofenilo, 2,4-diclorofenilo, 2-cloro-4-fluorofenilo, 2,6-diclorofenilo, 2,6-difluorofenilo o 2,4,6-triclorofenilo.

3. Una composición para controlar una plaga invertebrada que comprende una cantidad biológicamente efectiva de un compuesto de la Reivindicación 1 y por lo menos un componente adicional seleccionado del grupo que consiste de un tensoactivo, un diluyente sólido o un diluyente líquido, dicha composición opcionalmente comprende adicionalmente una cantidad efectiva de por lo menos un compuesto o agente biológicamente activo adicional.

4. Una composición de la Reivindicación 3 en donde por lo menos un compuesto o agente biológicamente activo adicional se selecciona de insecticidas del grupo que consiste de piretroides, carbamatos, neonicotinoides, bloqueadores de canal de sodio neuronal, lactonas macrocíclica insecticidas, antagonistas del ácido γ -aminobutírico, ureas insecticidas, imitadores de hormona juvenil, miembros de *Bacillus thuringiensis*, endotoxina delta de *Bacillus thuringiensis*, e insecticidas virales modificados genéticamente o de ocurrencia natural.

5. La composición de la Reivindicación 5 en donde el por lo menos un compuesto o agente biológicamente activo adicional se selecciona del grupo que consiste de abamectina, acefato, acetamiprid, acetoprol, amidoflumet avermectina, azadirachtina, azinfos-metilo, bifentrina, bifenazato, bistrifluron, buprofezina, carbofurán, clorfenapir, clorfluazurón, clorpirifos, clorpirifos-metilo, cromafenozida, clotianidin, ciflutrina, beta-ciflutrina, cihalotrina, lambda-cihalotrina, cipermetrina, ciromazina, deltametrina, diafentiurón, diazinón, diflubenzurón, dimetoato, dinotefurán, diofenolán, emamectina, endosulfán, esfenvalerato, etiprol, fenoticarb, fenoxicarb, fenpropatrina, fenvalerato, fipronilo, flonicamid, flucitrinato, tau-fluvalinato, flufenerima, flufenoxurón, gamma-calotrina, halofenozida, hexaflumurón, imidacloprid, indoxacarb, isofenfos, lufenurón, malatión, metaldehído, metamidofos, metidation, metomil, metopreno, metoxiclor, metoxifenoza, metoflutrina, monocrotofos, metoxifenoza, novalurón, noviflumurón, oxamil, paratión, paratión-metilo, permetrina, forato, fosalona, fosmet, fosfamidona, pirimicarb, profenofos, proflutrina, protrifenbuto, pimetrozina, piridalilo, piriproxifen, rotenona, espinosad, spiromesifen, sulprofos, tebufenozida, teflubenzurón, teflutrina, terbufos, tetraclorvinfos, tiacloprid, tiametoxam, tiodicarb, tiosultap-sodio, tolfenpirad, tralometrina, triclorfón, triflumurón, aldicarb, fenamifos, amitraz, quinometionat, clorobenzilato, cihexatina, dicofol, dienoclor, etoxazol, fenazaquina, óxido de fenbutatina, fenpiroximato, hexitiazox, propargita, piridaben

tebufenpirad, *Bacillus thuringiensis aizawai*, *Bacillus thuringiensis kurstaki*, endotoxina delta de *Bacillus thuringiensis*, baculovirus, y bacterias entomopatógenicas, virus entomopatógenicos, y hongos entomopatógenicos.

6. La composición de la Reivindicación 3 en donde el por lo menos un compuesto o agente biológicamente activo adicional se selecciona del grupo que consiste de cipermetrina, cihalotrina, ciflutrina y beta-ciflutrina, esfenvalerato, fenvalerato, tralometrina, fenotricarb, metomil, oxamil, tiodicarb, acetamiprid, clotianidin, imidacloprid, tiametoxam, tiacloprid, indoxacarb, espinosad, abamectina, avermectina, emamectina, endosulfan, etiprol, fipronil, flufenoxuron, triflumuron, diofenolan, piriproxifen, pimetrozina, amitraz, *Bacillus thuringiensis aizawai*, *Bacillus thuringiensis kurstaki*, endotoxina delta de *Bacillus thuringiensis* y hongos entomofagosos.

7. Un método para controlar una plaga invertebrada que comprende poner en contacto la plaga invertebrada o su ambiente con una cantidad biológicamente efectiva de un compuesto de la Reivindicación 1.

8. Un método para controlar una plaga invertebrada que comprende poner en contacto la plaga invertebrada o su ambiente con una cantidad biológicamente efectiva de una composición de la Reivindicación 3.

9. El método de la Reivindicación 7 o Reivindicación 8 en donde la plaga invertebrada es una cucaracha, una hormiga o una termita que está en contacto con el compuesto por medio de consumir una composición de carnada que comprende el compuesto.

10. El método de la Reivindicación 7 o Reivindicación 8 en donde la plaga invertebrada es un mosquito, una mosca negra, una mosca de establo, una mosca de la tularemia, una mosca del caballo, una avispa, una véntula, un avispón, una garrapata, una araña, una hormiga, o un mosquito que se pone en contacto

con una composición de rociado que comprende el compuesto dispensado desde un contenedor de rociado.

11. El método de la reivindicación 8 en donde una planta se pone en contacto con la composición aplicada a la parte del suelo de una formulación líquida.

12. La composición de la reivindicación 3 en la forma de una formulación líquida puesta en el suelo.

13. Una composición de rociado, comprende:

- a. un compuesto de Reivindicación 1; y
- b. un propelente.

14. Una composición de carnada, comprende:

- a. un compuesto de Reivindicación 1;
- b. uno o más materiales de alimento;
- c. opcionalmente un atrayente; y
- d. opcionalmente un humectante.

15. Un dispositivo para controlar una plaga invertebrada, comprende:

- a. la composición de carnada de la Reivindicación 14;
- y
- b. una caja adaptada para recibir la composición de carnada, en donde la caja tiene por lo menos un tamaño abierto para permitirle pasar a la plaga invertebrada a través de la abertura de modo que la plaga invertebrada pueda acceder a la composición de carnada desde una localización exterior, y en donde la caja está además adaptada para ser colocada en o cerca del locus de actividad potencial o conocida para la plaga de invertebrados.

Se cree que una persona versada en la técnica que use la descripción precedente puede utilizar la presente invención a su grado máximo. Los siguientes Ejemplos son, por lo tanto, meramente ilustrativos, y no limitativos de la descripción de ninguna manera. El espectro ^1H RMN es reportado en ppm después de tetrametilsilano; s es singulete, d es doblete, t es triplete, q es cuarteto, m es multiplete, dd es doblete o dobletes, br s es singulete amplio.

EJEMPLO 1

Preparación de 3-bromo-1-(2-clorofenil)-N-[4-ciano-2-metil-6-[(1-metiletil)amino]-carbonil]fenil]-1H-pirazol-5-carboxamida

Etapas A: Preparación de ácido (2E)-[(2-clorofenil) hidrazono] acético

A una solución de clorhidrato de 2-clorofenil hidrazina (18.8 g, 0.105 mol) en agua (300 mL) a temperatura ambiente se agrega ácido clorhídrico concentrado (13.2 g, 0.136 mol), seguido por adición gota a gota durante 20 minutos de 50% ácido glioxílico (17.1 g, 0.115 mol) para formar un precipitado grueso. La mezcla de reacción se agita entonces durante 30 minutos. El producto se aísla por filtración, se lava con agua, y luego se disuelve en acetato de etilo (400 mL). La solución resultante se seca (MgSO_4) y se concentra bajo presión reducida para proporcionar el producto titulado como un sólido ámbar (20.5 g).

^1H RMN ($\text{Me}_2\text{SO}-d_6$) δ 12.45 (s, 1H), 10.7 (s, 1H), 7.59 (d, 1H), 7.54 (s, 1H), 7.40 (d, 1H), 7.23 (t, 1H), 6.98 (t, 1H).

Etapas B: Preparación de dibromuro de (2-clorofenil) carbono hidrazónico

A una solución de el producto de la Etapa A (20.5 g, 0.103 mol) en *N,N*-dimetilformamida (188 mL) a 0° C se agrega *N*-bromosuccinimida (35.7 g, 0.206 mol) por porciones durante 30 min. La mezcla resultante se agita durante toda la noche a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se diluye con agua (150 mL) y se extrae con dietil éter (3 x 200 mL). Los extractos orgánicos combinados se secan (MgSO_4 , absorbidos sobre gel de sílice y se purifica mediante cromatografía para proporcionar el compuesto titulado como un aceite rojo (12.0 g).

^1H RMN (CDCl_3) δ 8.15 (br d, 1H), 7.41 (d, 1H), 7.31 (d, 1H), 7.21 (d, 1H), 6.90 (d, 1H).

Etapas C: Preparación de 3-bromo-1-(2-clorofenil)-4,5-dihidro-1H-pirazol-5-carboxilato de metilo

En una solución del producto de la Etapa B (12.0 g, 38.5 mmol) en *N,N*-dimetilformamida (110 mL) se agrega acrilato de metilo (13.85 mL, 153.8 mmol) en una porción, seguido por la adición gota a gota de *N,N*-diisopropiletilamina (7.38 mL, 42.3 mmol) durante 15 minutos. La mezcla de reacción entonces se agita a temperatura ambiente durante 1 hora. La mezcla de reacción se diluye con agua (200 mL) y se extrae con dietil éter (2 x 200 mL). Los extractos combinados se lavan con agua y solución salina. Los extractos de éter

durante 20 horas. La mezcla de reacción entonces se enfría, y la mayor parte de la dimetilformamida se remueve por concentración sobre un evaporador rotatorio a presión reducida. Se agrega agua (200 mL) al sólido aceitoso seguido por etilenodiamina (20 mL), y la mezcla se agita vigorosamente para disolver la mayor parte de los sólidos. Los sólidos residuales se remueven mediante filtración, y se agrega ácido clorhídrico concentrado al filtrado para ajustar el pH a 5. A medida que el pH disminuye, algunos sólidos se precipitan. La mezcla resultante se particiona entre acetato de etilo y agua. La solución orgánica separada se seca (MgSO_4), se filtra y se concentra bajo presión reducida. Los sólidos residuales se trituran con una mezcla de éter, hexano y acetato de etilo para proporcionar el compuesto titulado como un sólido ámbar (7.61 g).

^1H RMN ($\text{Me}_2\text{SO}-d_6$) δ 7.97 (s, 1H), 7.50 (s, 1H), 7.3-7.5 (br s, 1H), 2.12 (s, 3H).

Etapla H: Preparación de 2-[3-bromo-1-(2-clorofenil)-1H-pirazol-5-il]-8-metil-4-oxo-4H-3,1-benzoxazina-6-carbonitrilo

A una solución de ácido 3-bromo-1-(2-clorofenil)-1H-pirazol-5-carboxílico (es decir, el producto de ácido carboxílico de la etapa E) (2.0 g, 6.29 mmol) y ácido 2-amino-3-metil-5-cianobenzóico (es decir el producto de la etapa G) (1.1 g, 6.29 mmol) en acetonitrilo (60 mL) a temperatura ambiente se agrega 3-picolina (3.2 mL, 32.7 mmol). La mezcla de reacción se agita durante 5 minutos y luego se enfría a -10°C . entonces se agrega gota a gota cloruro de Metanosulfonilo (1.3 mL, 16.4 mmol), y después de completar la adición de la mezcla de reacción se calienta a temperatura ambiente. Bajo agitación durante toda la noche a temperatura ambiente, la mezcla de reacción forma un precipitado sólido. El sólido se aísla por filtración, se lava con agua, se disuelve en cloruro de metileno en exceso y se seca (MgSO_4). Después de la remoción del disolvente, el residuo se purifica mediante cromatografía sobre gel de sílice para proporcionar el compuesto titulado (1.9 g).

^1H RMN (CDCl_3) δ 8.31 (s, 1H), 7.73 (s, 1H), 7.45-7.6 (m, 4H), 7.31 (s, 1H), 1.84 (s, 1H).

Etapla I: Preparación de 3-bromo-1-(2-clorofenil)-N-[4-ciano-2-metil-6-[[1-(1-metiletil)amino]carbonil]fenil]-1H-pirazol-5-carboxamida

A una solución de 2-[3-bromo-1-(2-clorofenil)-1H-pirazol-5-il]-8-metil-4-oxo-4H-3,1-benzoxazina-6-carbonitrilo (es decir el producto de la etapa H) (2.7 g, 5.7 mmol) en acetonitrilo (150 mL) se agrega gota a gota isopropilamina (1.95 mL, 22.9 mmol) y luego la reacción se calienta hasta cerca de 50°C usando un baño de agua hasta que todos los sólidos se disuelven. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 2 horas. A medida que la reacción progresa, un sólido blanco se forma. Los sólidos se aíslan mediante filtración y se lava con dietil éter y hexano para proporcionar el compuesto titulado, un compuesto de la presente invención, como un sólido blanco (2.34 g) que se funde a $145-149^\circ\text{C}$.

^1H RMN (CDCl_3) δ 10.5 (br s, 1H), 7.59 (d, 1H), 7.56 (m, 2H), 7.4 (m, 3H), 7.02 (s, 1H), 5.98 (br d, 1H), 4.2 (m, 1H), 2.25 (s, 3H), 1.27 (d, 6H).

EJEMPLO 2

Preparación de 3-bromo-1-(2-clorofenil)-N-[4-ciano-2-metil-6-[(metilamino)-carbonil]fenil]-1H-pirazol-5-carboxamida

A una solución de 2-[3-bromo-1-(2-clorofenil)-1H-pirazol-5-il]-8-metil-4-oxo-4H-3,1-benzoxazina-6-carbonitrilo (es decir el producto del Ejemplo 1, etapa H) (2.7 g, 5.7 mmol) en acetonitrilo (150 mL) se agrega gota a gota metilamina (2.0 M en solución en THF, 18.0 mL, 36.0 mmol), y la mezcla entonces se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos. A medida que la reacción progresa, se forma un sólido blanco grueso. La mezcla de reacción se enfría a 0° C, y los sólidos se aíslan mediante filtración y se purifica mediante cromatografía de gel de sílice para proporcionar el compuesto titulado, un compuesto de la presente invención, como un sólido blanco (2.1 g) que se funde a 242-243° C.

^1H RMN (CDCl_3) δ 10.45 (br s, 1H), 7.5-7.6 (m, 3H), 7.4 (m, 3H), 7.03 (s, 1H), 6.3 (br d, 1H), 2.98 (d, 3H), 2.25 (s, 3H).

EJEMPLO 3

Preparación de 3-bromo-1-(2-clorofenil)-N-[2,4-dicloro-6-[(metilamino)-carbonil]fenil]-1H-pirazol-5-carboxamida

Etapas A: Preparación de 2-[3-bromo-1-(2-clorofenil)-1H-pirazol-5-il]-6,8-dicloro-4H-3,1-benzoxazin-4-ona

A una mezcla de ácido 3-bromo-1-(2-clorofenil)-1H-pirazol-5-carboxílico (es decir el producto de ácido carboxílico del Ejemplo 1, etapa E) (3.0 g, 9.44 mmol) y ácido 3,5-dicloroantranílico (1.94 g, 9.44 mmol) en acetonitrilo (60 mL) se agrega 3-picolina (4.81 mL, 49.1 mmol) a temperatura ambiente, y la mezcla de reacción se agita durante 5 minutos. La mezcla de reacción se enfría a -10° C y se agrega gota a gota cloruro metanosulfonilo (1.91 mL, 24.56 mmol) en acetonitrilo (5 mL). La mezcla de reacción se calienta a temperatura ambiente y se agita durante toda la noche. Los sólidos resultantes se aíslan mediante filtración, se lava con agua, luego se disuelve en cloruro de metileno en exceso y se secan (MgSO_4). El disolvente se evapora bajo presión reducida, y el sólido residual se purifica mediante cromatografía sobre gel de sílice para proporcionar el compuesto titulado (2.0 g).

^1H RMN (CDCl_3) δ 8.0 (s, 1H), 7.72 (s, 1H), 7.4-7.55 (m, 4H), 7.28 (s, 1H)

Etapas B: Preparación de 3-bromo-1-(2-clorofenil)-N-[2,4-dicloro-6-[(metilamino)carbonil]fenil]-1H-pirazol-5-carboxamida

A una solución de 2-[3-bromo-1-(2-clorofenil)-1H-pirazol-5-il]-6,8-dicloro-4H-3,1-benzoxazin-4-ona (es decir el producto de la etapa A) (2.4 g, 8.8 mmol) en acetonitrilo (150 mL) enfriado a 0° C se agrega gota a gota metilamina (solución al 2.0 M en THF, 17.7 mL, 35.4 mmol), y la mezcla de reacción se agita durante 15 min. A medida que la reacción progresa, se forma un sólido blanco grueso. Los sólidos se aíslan mediante filtración y se purifica mediante cromatografía de gel de sílice

161

Se cree que una persona versada en la técnica que use la descripción precedente puede utilizar la presente invención a su grado máximo. Los siguientes Ejemplos son, por lo tanto, meramente ilustrativos, y no limitativos de la descripción de ninguna manera. El espectro ^1H RMN es reportado en ppm después de tetrametilsilano; s es singulete, d es doblete, t es triplete, q es cuarteto, m es multiplete, dd es doblete o dobletes, br s es singulete amplio.

EJEMPLO 1

Preparación de 3-bromo-1-(2-clorofenil)-N-[4-ciano-2-metil-6-[(1-metiletil)amino]-carbonil]fenil]-1H-pirazol-5-carboxamida

Etapas A: Preparación de ácido (2E)-[(2-clorofenil) hidrazono] acético

A una solución de clorhidrato de 2-clorofenil hidrazina (18.8 g, 0.105 mol) en agua (300 mL) a temperatura ambiente se agrega ácido clorhídrico concentrado (13.2 g, 0.136 mol), seguido por adición gota a gota durante 20 minutos de 50% ácido glioxílico (17.1 g, 0.115 mol) para formar un precipitado grueso. La mezcla de reacción se agita entonces durante 30 minutos. El producto se aísla por filtración, se lava con agua, y luego se disuelve en acetato de etilo (400 mL). La solución resultante se seca (MgSO_4) y se concentra bajo presión reducida para proporcionar el producto titulado como un sólido ámbar (20.5 g).

^1H RMN ($\text{Me}_2\text{SO}-d_6$) δ 12.45 (s, 1H), 10.7 (s, 1H), 7.59 (d, 1H), 7.54 (s, 1H), 7.40 (d, 1H), 7.23 (t, 1H), 6.98 (t, 1H).

Etapas B: Preparación de dibromuro de (2-clorofenil) carbono hidrazónico

A una solución de el producto de la Etapa A (20.5 g, 0.103 mol) en N,N-dimetilformamida (188 mL) a 0° C se agrega N-bromosuccinimida (35.7 g, 0.206 mol) por porciones durante 30 min. La mezcla resultante se agita durante toda la noche a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se diluye con agua (150 mL) y se extrae con dietil éter (3 x 200 mL). Los extractos orgánicos combinados se secan (MgSO_4 , absorbidos sobre gel de sílice y se purifica mediante cromatografía para proporcionar el compuesto titulado como un aceite rojo (12.0 g).

^1H RMN (CDCl_3) δ 8.15 (br d, 1H), 7.41 (d, 1H), 7.31 (d, 1H), 7.21 (d, 1H), 6.90 (d, 1H).

Etapas C: Preparación de 3-bromo-1-(2-clorofenil)-4,5-dihidro-1H-pirazol-5-carboxilato de metilo

En una solución del producto de la Etapa B (12.0 g, 38.5 mmol) en N,N-dimetilformamida (110 mL) se agrega acrilato de metilo (13.85 mL, 153.8 mmol) en una porción, seguido por la adición gota a gota de N,N-diisopropiletilamina (7.38 mL, 42.3 mmol) durante 15 minutos. La mezcla de reacción entonces se agita a temperatura ambiente durante 1 hora. La mezcla de reacción se diluye con agua (200 mL) y se extrae con dietil éter (2 x 200 mL). Los extractos combinados se lavan con agua y solución salina. Los extractos de éter

162

durante 20 horas. La mezcla de reacción entonces se enfría, y la mayor parte de la dimetilformamida se remueve por concentración sobre un evaporador rotatorio a presión reducida. Se agrega agua (200 mL) al sólido aceitoso seguido por etilenodiamina (20 mL), y la mezcla se agita vigorosamente para disolver la mayor parte de los sólidos. Los sólidos residuales se remueven mediante filtración, y se agrega ácido clorhídrico concentrado al filtrado para ajustar el pH a 5. A medida que el pH disminuye, algunos sólidos se precipitan. La mezcla resultante se particiona entre acetato de etilo y agua. La solución orgánica separada se seca (MgSO_4), se filtra y se concentra bajo presión reducida. Los sólidos residuales se trituran con una mezcla de éter, hexano y acetato de etilo para proporcionar el compuesto titulado como un sólido ámbar (7.61 g).

^1H RMN ($\text{Me}_2\text{SO}-d_6$) δ 7.97 (s, 1H), 7.50 (s, 1H), 7.3-7.5 (br s, 1H), 2.12 (s, 3H).

Etapla H: Preparación de 2-[3-bromo-1-(2-clorofenil)-1H-pirazol-5-il]-8-metil-4-oxo-4H-3,1-benzoxazina-6-carbonitrilo

A una solución de ácido 3-bromo-1-(2-clorofenil)-1H-pirazol-5-carboxílico (es decir, el producto de ácido carboxílico de la etapa E) (2.0 g, 6.29 mmol) y ácido 2-amino-3-metil-5-cianobenzóico (es decir el producto de la etapa G) (1.1 g, 6.29 mmol) en acetonitrilo (60 mL) a temperatura ambiente se agrega 3-picolina (3.2 mL, 32.7 mmol). La mezcla de reacción se agita durante 5 minutos y luego se enfría a -10°C . entonces se agrega gota a gota cloruro de Metanosulfonilo (1.3 mL, 16.4 mmol), y después de completar la adición de la mezcla de reacción se calienta a temperatura ambiente. Bajo agitación durante toda la noche a temperatura ambiente, la mezcla de reacción forma un precipitado sólido. El sólido se aísla por filtración, se lava con agua, se disuelve en cloruro de metileno en exceso y se seca (MgSO_4). Después de la remoción del disolvente, el residuo se purifica mediante cromatografía sobre gel de sílice para proporcionar el compuesto titulado (1.9 g).

^1H RMN (CDCl_3) δ 8.31 (s, 1H), 7.73 (s, 1H), 7.45-7.6 (m, 4H), 7.31 (s, 1H), 1.84 (s, 1H).

Etapla I: Preparación de 3-bromo-1-(2-clorofenil)-N-[4-ciano-2-metil-6-[(1-metiletil)amino]carbonil]fenil]-1H-pirazol-5-carboxamida

A una solución de 2-[3-bromo-1-(2-clorofenil)-1H-pirazol-5-il]-8-metil-4-oxo-4H-3,1-benzoxazina-6-carbonitrilo (es decir el producto de la etapa H) (2.7 g, 5.7 mmol) en acetonitrilo (150 mL) se agrega gota a gota isopropilamina (1.95 mL, 22.9 mmol) y luego la reacción se calienta hasta cerca de 50°C usando un baño de agua hasta que todos los sólidos se disuelven. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 2 horas. A medida que la reacción progresa, un sólido blanco se forma. Los sólidos se aíslan mediante filtración y se lava con dietil éter y hexano para proporcionar el compuesto titulado, un compuesto de la presente invención, como un sólido blanco (2.34 g) que se funde a $145-149^\circ\text{C}$.

163

^1H RMN (CDCl_3) δ 10.5 (br s, 1H), 7.59 (d, 1H), 7.56 (m, 2H), 7.4 (m, 3H), 7.02 (s, 1H), 5.98 (br d, 1H), 4.2 (m, 1H), 2.25 (s, 3H), 1.27 (d, 6H).

EJEMPLO 2

Preparación de 3-bromo-1-(2-clorofenil)-N-[4-ciano-2-metil-6-[(metilamino)-carbonil]fenil]-1H-pirazol-5-carboxamida

A una solución de 2-[3-bromo-1-(2-clorofenil)-1H-pirazol-5-il]-8-metil-4-oxo-4H-3,1-benzoxazina-6-carbonitrilo (es decir el producto del Ejemplo 1, etapa H) (2.7 g, 5.7 mmol) en acetonitrilo (150 mL) se agrega gota a gota metilamina (2.0 M en solución en THF, 18.0 mL, 36.0 mmol), y la mezcla entonces se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos. A medida que la reacción progresa, se forma un sólido blanco grueso. La mezcla de reacción se enfría a 0° C, y los sólidos se aíslan mediante filtración y se purifica mediante cromatografía de gel de sílice para proporcionar el compuesto titulado, un compuesto de la presente invención, como un sólido blanco (2.1 g) que se funde a 242-243° C.

^1H RMN (CDCl_3) δ 10.45 (br s, 1H), 7.5-7.6 (m, 3H), 7.4 (m, 3H), 7.03 (s, 1H), 6.3 (br d, 1H), 2.98 (d, 3H), 2.25 (s, 3H).

EJEMPLO 3

Preparación de 3-bromo-1-(2-clorofenil)-N-[2,4-dicloro-6-[(metilamino)-carbonil]fenil]-1H-pirazol-5-carboxamida

EtapA: Preparación de 2-[3-bromo-1-(2-clorofenil)-1H-pirazol-5-il]-6,8-dicloro-4H-3,1-benzoxazin-4-ona

A una mezcla de ácido 3-bromo-1-(2-clorofenil)-1H-pirazol-5-carboxílico (es decir el producto de ácido carboxílico del Ejemplo 1, etapa E) (3.0 g, 9.44 mmol) y ácido 3,5-dicloroantranílico (1.94 g, 9.44 mmol) en acetonitrilo (60 mL) se agrega 3-picolina (4.81 mL, 49.1 mmol) a temperatura ambiente, y la mezcla de reacción se agita durante 5 minutos. La mezcla de reacción se enfría a -10° C y se agrega gota a gota cloruro metanosulfonilo (1.91 mL, 24.56 mmol) en acetonitrilo (5 mL). La mezcla de reacción se calienta a temperatura ambiente y se agita durante toda la noche. Los sólidos resultantes se aíslan mediante filtración, se lava con agua, luego se disuelve en cloruro de metileno en exceso y se secan (MgSO_4). El disolvente se evapora bajo presión reducida, y el sólido residual se purifica mediante cromatografía sobre gel de sílice para proporcionar el compuesto titulado (2.0 g).

^1H RMN (CDCl_3) δ 8.0 (s, 1H), 7.72 (s, 1H), 7.4-7.55 (m, 4H), 7.28 (s, 1H)

EtapA B: Preparación de 3-bromo-1-(2-clorofenil)-N-[2,4-dicloro-6-[(metilamino)carbonil]fenil]-1H-pirazol-5-carboxamida

A una solución de 2-[3-bromo-1-(2-clorofenil)-1H-pirazol-5-il]-6,8-dicloro-4H-3,1-benzoxazin-4-ona (es decir el producto de la etapa A) (2.4 g, 8.8 mmol) en acetonitrilo (150 mL) enfriado a 0° C se agrega gota a gota metilamina (solución al 2.0 M en THF, 17.7 mL, 35.4 mmol), y la mezcla de reacción se agita durante 15 min. A medida que la reacción progresa, se forma un sólido blanco grueso. Los sólidos se aíslan mediante filtración y se purifica mediante cromatografía de gel de sílice

PATENT COOPERATION TREATY

164

From the INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

PCT

To:
E.I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY
Legal Patent Records Center
Attn. Birch, Linda D.
4417 Lancaster Pike
Wilmington, DE 19805
UNITED STATES OF AMERICA

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

(PCT Rule 44.1)

RECEIVED PATENT RECORDS CENTER NOV 21 2005 ☐ TO BE REVIEWED BY ATTORNEY		Date of mailing (day/month/year) 18/11/2005
Applicant's or agent's file reference BA9332PCT		FOR FURTHER ACTION See paragraphs 1 and 4 below
International application No. PCT/US2005/012465		International filing date (day/month/year) 12/04/2005
Applicant E.I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY		

1. ☒ The applicant is hereby notified that the international search report and the written opinion of the International Searching Authority have been established and are transmitted herewith.

Filing of amendments and statement under Article 19:

The applicant is entitled, if he so wishes, to amend the claims of the International Application (see Rule 48):

When? The time limit for filing such amendments is normally 2 months from the date of transmittal of the International Search Report; however, for more details, see the notes on the accompanying sheet.

Where? Directly to the International Bureau of WIPO, 34 chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland, Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

For more detailed instructions, see the notes on the accompanying sheet.

2. ☐ The applicant is hereby notified that no International search report will be established and that the declaration under Article 17(2)(a) to that effect and the written opinion of the International Searching Authority are transmitted herewith.
3. ☐ With regard to the protest against payment of (an) additional fee(s) under Rule 40.2, the applicant is notified that:
- ☐ the protest together with the decision thereon has been transmitted to the International Bureau together with the applicant's request to forward the texts of both the protest and the decision thereon to the designated Offices.
- ☐ no decision has been made yet on the protest; the applicant will be notified as soon as a decision is made.

4. Reminders

Shortly after the expiration of 18 months from the priority date, the International application will be published by the International Bureau. If the applicant wishes to avoid or postpone publication, a notice of withdrawal of the International application, or of the priority claim, must reach the International Bureau as provided in Rules 90bis.1 and 90bis.3, respectively, before the completion of the technical preparations for International publication.

The applicant may submit comments on an informal basis on the written opinion of the International Searching Authority to the International Bureau. The International Bureau will send a copy of such comments to all designated Offices unless an international preliminary examination report has been or is to be established. These comments would also be made available to the public but not before the expiration of 30 months from the priority date.

Within 19 months from the priority date, but only in respect of some designated Offices, a demand for international preliminary examination must be filed if the applicant wishes to postpone the entry into the national phase until 30 months from the priority date (in some Offices even later); otherwise, the applicant must, within 20 months from the priority date, perform the prescribed acts for entry into the national phase before those designated Offices.

In respect of other designated Offices, the time limit of 30 months (or later) will apply even if no demand is filed within 19 months.

See the Annex to Form PCT/IB/301 and, for details about the applicable time limits, Office by Office, see the PCT Applicant's Guide, Volume II, National Chapters and the WIPO Internet site.

Name and mailing address of the International Searching Authority  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Federico Bonomelli REY NOTED
--	---

These Notes are intended to give the basic instructions concerning the filing of amendments under article 19. The Notes are based on the requirements of the Patent Cooperation Treaty, the Regulations and the Administrative Instructions under that Treaty. In case of discrepancy between these Notes and those requirements, the latter are applicable. For more detailed information, see also the PCT Applicant's Guide, a publication of WIPO.

In these Notes, "Article", "Rule", and "Section" refer to the provisions of the PCT, the PCT Regulations and the PCT Administrative Instructions respectively.

INSTRUCTIONS CONCERNING AMENDMENTS UNDER ARTICLE 19

The applicant has, after having received the international search report, one opportunity to amend the claims of the international application. It should however be emphasized that, since all parts of the international application (claims, description and drawings) may be amended during the international preliminary examination procedure, there is usually no need to file amendments of the claims under Article 19 except where, e.g. the applicant wants the latter to be published for the purposes of provisional protection or has another reason for amending the claims before international publication. Furthermore, it should be emphasized that provisional protection is available in some States only.

What parts of the international application may be amended?

Under Article 19, only the claims may be amended.

During the international phase, the claims may also be amended (or further amended) under Article 34 before the International Preliminary Examining Authority. The description and drawings may only be amended under Article 34 before the International Examining Authority.

Upon entry into the national phase, all parts of the international application may be amended under Article 28 or, where applicable, Article 41.

When?

Within 2 months from the date of transmittal of the international search report or 18 months from the priority date, whichever time limit expires later. It should be noted, however, that the amendments will be considered as having been received on time if they are received by the International Bureau after the expiration of the applicable time limit but before the completion of the technical preparations for international publication (Rule 46.1).

Where not to file the amendments?

The amendments may only be filed with the International Bureau and not with the receiving Office or the International Searching Authority (Rule 46.2).

Where a demand for international preliminary examination has been/is filed, see below.

How?

Either by cancelling one or more entire claims, by adding one or more new claims or by amending the text of one or more of the claims as filed.

A replacement sheet must be submitted for each sheet of the claims which, on account of an amendment or amendments, differs from the sheet originally filed.

All the claims appearing on a replacement sheet must be numbered in Arabic numerals. Where a claim is cancelled, no renumbering of the other claims is required. In all cases where claims are renumbered, they must be renumbered consecutively (Administrative Instructions, Section 205(b)).

The amendments must be made in the language in which the international application is to be published.

What documents must/may accompany the amendments?

Letter (Section 205(b)):

The amendments must be submitted with a letter.

The letter will not be published with the international application and the amended claims. It should not be confused with the "Statement under Article 19(1)" (see below, under "Statement under Article 19(1)").

The letter must be in English or French, at the choice of the applicant. However, if the language of the international application is English, the letter must be in English; if the language of the international application is French, the letter must be in French.

The letter must indicate the differences between the claims as filed and the claims as amended. It must, in particular, indicate, in connection with each claim appearing in the international application (it being understood that identical indications concerning several claims may be grouped), whether

- (i) the claim is unchanged;
- (ii) the claim is cancelled;
- (iii) the claim is new;
- (iv) the claim replaces one or more claims as filed;
- (v) the claim is the result of the division of a claim as filed.

The following examples illustrate the manner in which amendments must be explained in the accompanying letter:

1. [Where originally there were 48 claims and after amendment of some claims there are 51]:
"Claims 1 to 29, 31, 32, 34, 35, 37 to 48 replaced by amended claims bearing the same numbers; claims 30, 33 and 36 unchanged; new claims 49 to 51 added."
2. [Where originally there were 15 claims and after amendment of all claims there are 11]:
"Claims 1 to 15 replaced by amended claims 1 to 11."
3. [Where originally there were 14 claims and the amendments consist in cancelling some claims and in adding new claims]:
"Claims 1 to 6 and 14 unchanged; claims 7 to 13 cancelled; new claims 15, 16 and 17 added." or
"Claims 7 to 13 cancelled; new claims 15, 16 and 17 added; all other claims unchanged."
4. [Where various kinds of amendments are made]:
"Claims 1-10 unchanged; claims 11 to 13, 18 and 19 cancelled; claims 14, 15 and 16 replaced by amended claim 14; claim 17 subdivided into amended claims 15, 16 and 17; new claims 20 and 21 added."

"Statement under article 19(1)" (Rule 48.4)

The amendments may be accompanied by a statement explaining the amendments and indicating any impact that such amendments might have on the description and the drawings (which cannot be amended under Article 19(1)).

The statement will be published with the international application and the amended claims.

It must be in the language in which the international application is to be published.

It must be brief, not exceeding 500 words if in English or if translated into English.

It should not be confused with and does not replace the letter indicating the differences between the claims as filed and as amended. It must be filed on a separate sheet and must be identified as such by a heading, preferably by using the words "Statement under Article 19(1)."

It may not contain any disparaging comments on the international search report or the relevance of citations contained in that report. Reference to citations, relevant to a given claim, contained in the international search report may be made only in connection with an amendment of that claim.

Consequence if a demand for international preliminary examination has already been filed

If, at the time of filing any amendments under Article 19, a demand for international preliminary examination has already been submitted, the applicant must preferably, at the same time of filing the amendments with the International Bureau, also file a copy of such amendments with the International Preliminary Examining Authority (see Rule 62.2(a), first sentence).

Consequence with regard to translation of the international application for entry into the national phase

The applicant's attention is drawn to the fact that, where upon entry into the national phase, a translation of the claims as amended under Article 19 may have to be furnished to the designated/elected Offices, instead of, or in addition to, the translation of the claims as filed.

For further details on the requirements of each designated/elected Office, see Volume II of the PCT Applicant's Guide.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

169

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference BA9332PCT	FOR FURTHER ACTION see Form PCT/ISA/220 as well as, where applicable, item 5 below.	
International application No. PCT/US2005/012465	International filing date (day/month/year) 12/04/2005	(Earliest) Priority Date (day/month/year) 13/04/2004
Applicant E. I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY		

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

This International Search Report consists of a total of 3 sheets.



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

1. Basis of the report

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



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

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

2. ☐ Certain claims were found unsearchable (See Box II).

3. ☐ Unity of invention is lacking (see Box III).

4. With regard to the title,



the text is approved as submitted by the applicant.



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

5. With regard to the abstract,



the text is approved as submitted by the applicant.



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

6. With regard to the drawings,

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



as suggested by the applicant.



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



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

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

INTF NATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US2005/012465

11-21-03

168

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07D231/16 A01N43/56

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07D

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

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01/70671 A2 (E. I. DU PONT DE NEMOURS & CO., USA) 27 September 2001 (2001-09-27)	1,4,8,14
Y	examples D168,D177,D210,D232-D235,D241	3
X	WO 03/024222 A1 (E. I. DU PONT DE NEMOURS & CO., USA) 27 March 2003 (2003-03-27) table 5	1,2,4-9, 11-14
X	WO 03/015518 A1 (E. I. DU PONT DE NEMOURS & CO., USA) 27 February 2003 (2003-02-27) table 5	1,2,4-16
P,Y	WO 2004/067528 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY; HUGHES, KENNETH, ANDREW; LAHM, GE) 12 August 2004 (2004-08-12) page 49	3

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 November 2005

Date of mailing of the international search report

18/11/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentean 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zellner, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US2005/012465

11-1-04

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0170671	A2	27-09-2001	169
		AU 5094601 A	03-10-2001
		BR 0109757 A	04-02-2003
		CA 2400167 A1	27-09-2001
		CN 1419537 A	21-05-2003
		EP 1265850 A2	18-12-2002
		HU 0300263 A2	28-06-2003
		JP 2003528070 T	24-09-2003
		MX PA02009207 A	23-05-2003
		NZ 520728 A	26-09-2003
		PL 358592 A1	09-08-2004
WO 03024222	A1	27-03-2003	
		BR 0212993 A	17-08-2004
		CA 2458163 A1	27-03-2003
		EP 1427285 A1	16-06-2004
		HU 0401893 A2	28-01-2005
		JP 2005502716 T	27-01-2005
		MX PA04002648 A	07-06-2004
		NZ 532269 A	28-10-2005
		ZA 200400413 A	20-01-2005
WO 03015518	A1	27-02-2003	
		BR 0212187 A	05-10-2004
		CA 2454302 A1	27-02-2003
		CN 1541063 A	27-10-2004
		EP 1416796 A1	12-05-2004
		HU 0401043 A2	28-09-2004
		JP 2004538327 T	24-12-2004
		MX PA04001322 A	20-05-2004
WO 2004067528	A	12-08-2004	
		AU 2004207848 A1	12-08-2004
		CA 2512242 A1	12-08-2004

PATENT COOPERATION TREATY

00195

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

PCT

130

To:

see form PCT/ISA/220

WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY (PCT Rule 43bis.1)

Date of mailing
(day/month/year) see form PCT/ISA/210 (second sheet)

Applicant's or agent's file reference
see form PCT/ISA/220

FOR FURTHER ACTION
See paragraph 2 below

International application No.
PCT/US2005/012465

International filing date (day/month/year)
12.04.2005

Priority date (day/month/year)
13.04.2004

International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC
C07D231/16, A01N43/56

Applicant
E.I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY

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

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

2. FURTHER ACTION

If a demand for international preliminary examination is made, this opinion will usually be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPEA"). However, this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notified the International Bureau under Rule 68.1bis(b) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered.

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

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

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

Name and mailing address of the ISA:



European Patent Office
D-80298 Munich
Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d
Fax: +49 89 2399 - 4485

Authorized Officer

Zellner, A
Telephone No. +49 89 2399-8078



**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**

International application No. **P1**
PCT/US2005/012465

Box No. I Basis of the opinion

1. With regard to the language, this opinion has been established on the basis of the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.
 - ☐ This opinion has been established on the basis of a translation from the original language into the following language , which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rules 12.3 and 23.1(b)).
2. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application and necessary to the claimed invention, this opinion has been established on the basis of:
 - a. type of material:
 - ☐ a sequence listing
 - ☐ table(s) related to the sequence listing
 - b. format of material:
 - ☐ in written format
 - ☐ in computer readable form
 - c. time of filing/furnishing:
 - ☐ contained in the international application as filed.
 - ☐ filed together with the international application in computer readable form.
 - ☐ furnished subsequently to this Authority for the purposes of search.
3. ☐ In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing and/or table relating thereto has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that in the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.
4. Additional comments:

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**International application No.
PCT/US2005/012465

AA107

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

1. Statement

Novelty (N)	Yes: Claims	3
	No: Claims	1,2,4-16
Inventive step (IS)	Yes: Claims	
	No: Claims	1-16
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	1-16
	No: Claims	

2. Citations and explanations**see separate sheet**

Box No. VI Certain documents cited

1. Certain published documents (Rules 43bis.1 and 70.10)

and /or

2. Non-written disclosures (Rules 43bis.1 and 70.9)**see form 210**

Box No. VII Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:**see separate sheet**

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING
AUTHORITY (SEPARATE SHEET)**

~~00108~~
International application No. **173**

PCT/US2005/012465

The following documents (D) are referred to in this communication; the numbering will be adhered to in the rest of the procedure:

- D1: WO 01/70671 A2 (E. I. DU PONT DE NEMOURS & CO., USA) 27 September 2001 (2001-09-27)
- D2: WO 03/024222 A1 (E. I. DU PONT DE NEMOURS & CO., USA) 27 March 2003 (2003-03-27)
- D3: WO 03/015518 A1 (E. I. DU PONT DE NEMOURS & CO., USA) 27 February 2003 (2003-02-27)
- D4: WO 2004/067528 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY; HUGHES, KENNETH, ANDREW; LAHM, GE) 12 August 2004 (2004-08-12)

The present application relates to anthranilamides and their use for controlling invertebrate pests.

item V

1. Novelty (Art. 33(2) PCT)

- 1.1. Document D1 discloses compounds falling within the scope of present claim 1 (see examples mentioned in the International Search Report). D1 furthermore discloses compounds of general formula (I), which formula overlaps with the definition of compounds of formula (I) according to present claim 1 (D1: p. 2-4; p. 19, l. 36-37. The disclosure of D1 is considered novelty-destroying as well for claims 4, 8 and 14 (p. 194).
- 1.2. Compounds disclosed in table 5 of D2 fall within the scope of present claims 1 and 2 (D2: e.g. compound of first row, right column of table 5 on p. 70). The disclosure of document D2 also considered novelty-destroying for present claims 4-7 (compositions containing the said compounds and sprays, p. 87, l. 2; p. 90, l. 8ff), claims 8, 9 and 11 as well as claim 14.
- 1.3. Document D3 is considered novelty-destroying for present claims 1, 2 and 4-16. It discloses compounds according to present claims 1 and 2 (table 5), compositions (see

examples and p. 99, l. 9) and methods according to claims 8-12 (see claims).

- 1.4. The application does thus not meet the requirements of Art. 33(2) PCT because the subject-matter of claims 1, 2 and 4-16 is not considered novel with respect to documents D1-D3.

2. Inventive step (Art. 33(3) PCT)

Present claim 3 relates to compounds being substituted by a group CN at position 4 of the phenyl ring. It is not apparent at the present stage which technical effect is achieved by this particular substituent. The technical problem to be solved can thus only be considered as to provide alternative compounds to those disclosed in D1-D3. It would appear to be obvious for the skilled person to introduce further substituents or change substituents already present in compounds disclosed in D1-D3 in order to obtain alternative compounds. CN-substituents as such are suggested in D1 (p. 3, l. 16), D2 (p. 2, l. 28) and D3 (p. 2, l. 26). Their introduction in order to obtain compounds according to present claim 3 is thus not considered based on an inventive step. The application does not meet the requirements of Art. 33(3) PCT.

3. Industrial applicability (Art. 33(4) PCT)

Can be acknowledged for claims 1-16.

item VI

Document D4 was published after the priority date of the present application but before its international filing date. Its content would be considered as forming part of the state of the art if the priority of the present application was found to be invalid.

item VII

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING
AUTHORITY (SEPARATE SHEET)**

~~00000~~
International application No.

PCT/US2005/012465

175

Contrary to the requirements of Rule 5.1(a)(ii) PCT, the relevant background art disclosed in the documents D2 and D3 is not mentioned in the description, nor are these documents identified therein.

**Corrected Version
PCT****NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE**

(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

176

To:

BIRCH, Linda, D.
E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
Legal Patent Records Center
4417 Lancaster Pike
Wilmington, Delaware 19805
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

RECEIVED
PATENT RECORDS CENTER
JUL 20 2006

Date of mailing (day/month/year) 13 July 2006 (13.07.2006)	☐ TO BE REVIEWED BY ATTORNEY
Applicant's or agent's file reference BA9332PCT	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/US2005/012465	International filing date (day/month/year) 12 April 2005 (12.04.2005)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☒ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address

SELBY, Thomas, Paul
116 Hunter Court
Wilmington, Delaware 19808
United States of America

State of Nationality
US

State of Residence
US

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person ☐ the name ☒ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address

SELBY, Thomas, Paul
820 Benge Road
Hockessin, Delaware 19707
United States of America

State of Nationality
US

State of Residence
US

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office ☐ the designated Offices concerned
☐ the International Searching Authority ☒ the elected Offices concerned
☐ the International Preliminary Examining Authority ☐ other:

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

Authorized officer

Sevillano Carine **REY NOTED**

Facsimile No. +41 22 338 82 70

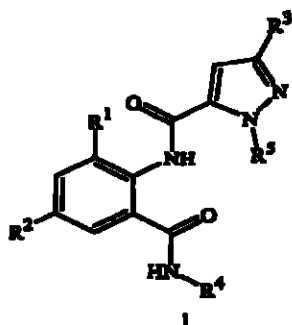
Facsimile No. +41 22 338 87 40

Telephone No. +41 22 338 92 54

(21) N° de solicitud:	(51) Int Cl:	C07D 231/18
22) Fecha de solicitud:	(71) Solicitante(s)	E.I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY
(30) Prioridad (31) No.	(32) Fecha (33) País	
	60/581,813	13/04/2004 US
	(72) Inventor(es)	LAHM, George Phillip SELBY, Thomas Paul
	(74) Apoderado:	ALVARO CORREA ORDOÑEZ
(85) Fecha límite inicio fase nacional:	(87) Publicación Internacional	
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT	Fecha:	15/12/2005
Fecha de presentación de la solicitud:	N° publicación:	WO 2005/118552
No. de solicitud PCT/US2005/012485		
(54) Título: INSECTICIDAS DE ANTRANILAMIDA		

Reivindicación(es):

1. Un compuesto de Fórmula I, un N-óxido o una sal de éste



en donde

R¹ es Me, Cl, Br, o I;

R² es Cl, Br, I o -CN;

$$R^3 \text{ Cl } o \text{ Br } CF_3, OCH_2CF_3, OCF_2H;$$

R⁴ es H; o alquilo C₁₋₄, alquenilo C₂₋₄, o alquinilo C₂₋₄, cada uno opcionalmente sustituido con CN, o Sme, y

R⁶ es fenilo sustituido con 1 a 3 sustituyentes seleccionados del grupo que consiste de F, Cl, Br y Me.

205

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rég: 06-100242- (MUNDU-0000)
Fec: 2006-10-04 16:13:06 Dep. 2000 MUECREACIONES
Tm. 11 PATENTE VII
Eve: 379 FASE NACIONAL II
Cm 411 REPRESENTACIÓN

Comercio
INDENCIA

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE
PCT

178

PATENTE DE INVENCION ☒

MODELO DE UTILIDAD ☐

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de una patente ☒
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☒
- ◆ Descripción de la invención ☒
- ◆ Dibujos de ser estos pertinentes ☒
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☒

COMPLETA ☒

INCOMPLETA ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica y 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 se 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 trazado ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

Fdo B
Firma Responsable

Fecha Oct - 04 - 06

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10
Conmutador: 3 82 08 40
Fax: 350 52 20
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

POT

179

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
CORREA ORDOÑEZ ALVARO

REFERENCIA	Radicación No.	6 100242
	Solicitud internacional	PCT/US2005/012465
	Fecha inicio fase nacional	13/11/2006
	Trámite	11
	Evento	379
	Actuación	430
	Oficio No.	13892

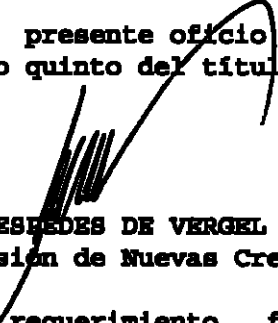
Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se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

1. 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.

2. La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando ésta fuere persona jurídica.

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 CARMENZA CEBEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 10 DIC. 2006
adpall

