



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT
SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

07-40122

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO

DERIVADOS DE N,N-DI(HETEROARILALQUIL) AMINA INSECTICIDAS

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE

BAYER CROPSCIENCE AG

DOMICILIO

MONHEIM, ALEMANIA

74. APODERADO

EMILIO FERRERO

C.C. 438.019 de Usaquén

22. BOGOTÁ, D. C.,

Por 28-05-2007

(Firma)


Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA
PETROBRAS
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO


No. 07-240122-00000-0300

 Fecha: 2007-04-23 14:04:49 Dep. 2020 NUCLEACION
 Of. 11 PATENTE Y D. Div. 373 FASE NACIONAL
 Act. 411 PRESENTACION Folio: 100

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL

SOLICITUD DE:

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

2
SOLICITANTE
(71)

 Nombre: **BAYER CROPSOURCE AG**
 sociedad constituida y existente bajo las leyes
 de Alemania.

 Dirección: **Alfred Nobel Strasse 50,**
40789 Mannheim,
Alemania

 Domicilio: **Mannheim,**
Alemania
IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NIT ☐
 C.E. ☐ Otro ☐
 Cual _____
 Número _____

3
REPRESENTANTE
O APODERADO

 Nombre: **EMILIO FERRERO**
 Dirección: **Carrera 4ª. No. 72-35**
 Teléfono: **347 36 11**
 Fax: **211 55 50**
 E-mail: **clientes@camva.com**
 Domicilio: **Bogotá, Colombia.**
IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT ☐
 C.E. ☐ Otro ☐
 Cual _____
 Número **438.019** T.P. **31.929**

4
INVENTOR (ES)
(72)

 1. **David M. ROUSH**
 14 Hamilton Avenue,
 Princeton,
 New Jersey 08542,
 Estados Unidos de América

 3. **George THEODORIS**
 45 Monroe Lane,
 Princeton,
 New Jersey 08540,
 Estados Unidos de América

 2. **John F. CHIARELLO**
 2020 Farmview Drive,
 Newtown,
 Pennsylvania 18940,
 Estados Unidos de América

 4. **Hongyan QI**
 30 Birch Drive,
 Plainsboro,
 New Jersey 08535,
 Estados Unidos de América

5 **PCT (88)**

 Solicitud Internacional No. **PCT/US2005/038998**

 Fecha: **27 de octubre de 2005**

 Publicación Internacional No. **WO 2006/050121 A1**

 Fecha: **11 de mayo de 2006**

6 **TÍTULO (54)**

DERIVADOS DE N,N-DI(HETEROARILALQUIL)AMINA INSECTICIDAS

7 **Clasificación Internacional (51)** **C07D 401/12**

8 **Prioridad**
SI ☒ NO ☐

(33) País de Origen

US

(32) Fecha

28 de octubre de 2004

(31) Número de Solicitud

60/622.740

9 **Comprobante de pago No.:** **07-24.405**

 Fecha: **26 de marzo de 2007**

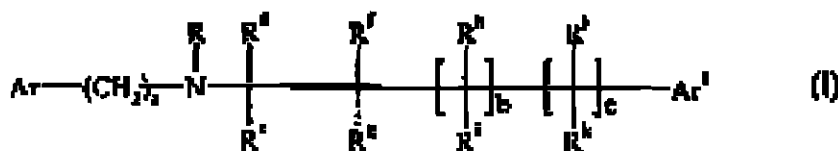
10

Anex 3:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 482.000.00.
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.
- ☒ Documento que acredita 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 efectuado por la IPEA.
- ☐ Traducción del examen preliminar 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 12x12
- ☐ 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.
- ☒ Otros: VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS

11

FIGURA CARACTERÍSTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: EMILIO FERRERO

FIRMA: 

C.C. 498.019 de Usaquén T.P. 31.929

NNJ

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2006/050121 A1

Descripción:

Páginas 64 en el idioma original

Páginas 88 en español

Reivindicaciones: Número (s) 16

Figuras: Número (s)

2. ☒ Forma PCT/ISA/210. Informe de Búsqueda Internacional.

3. ☒ Forma PCT/IB/308. Notificación de un cambio.

4. ☒ Extracto de publicación.



**NO SE REALIZARON MODIFICACIONES EN LA
FASE INTERNACIONAL**





Representación y Poder con autenticación notarial y Apostilla para patentes, modelos de utilidad, diseños industriales, marcas de fábrica, nombres comerciales, enseñas, nombres de dominio, lemas comerciales, licencias.

Representation and Power-of-Attorney with notarial authentication and Apostilla for patents, utility models, industrial designs, trademarks, commercial names, trade emblems, domain names, slogans, licenses.

REPRESENTACION Y PODER

REPRESENTATION AND POWER-OF-ATTORNEY 15549 2006

Yo (nosotros), abajo firmado (a)/I (we), the undersigned
Bayer CropScience AG

domicilado (a) en/of Alfred-Nobel-Str. 50,

40789 Monheim, Germany, hereby ratify the patent application

No. 03.003.574 filed by Emilio FERREIRO on January 28, 2003 and

por el presente nombramos a EMILIO FERREIRO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23435 y GERMAN CAVELIER, tpa. 832, domiciliados en la Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el parágrafo 1o del Artículo 543 del Código de Comercio, al primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como mis (nuestros) representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquel. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración suscrita por Notario Público en Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero; y si se tratare de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplentes, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, acreditados por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso.

in due compliance with the terms of paragraph 1st. of article 543 of the Commercial Code, do hereby appoint EMILIO FERREIRO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 and GERMAN CAVELIER, tpa. 832, domiciled at Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Colombia, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or of temporal or definitive impediment. The same rule will apply when the second alternate representative is to replace the first one, or when the third is to replace the first or second alternates in their turn, or both of them, second. In such cases, the principal representative, or the first or second alternates in their turn, or both of them, shall state their intention not to act as representatives through a declaration given before a Notary Public in Colombia, or before a Notary or another Public Official or a Colombian Consul abroad; and in case of impediment, the appropriate certificate shall suffice. If any of the appointees were to be definitely absent, the following alternate shall take his place. When the absence or impediment of the principal representative is the case, the second alternate in turn shall take his place, and when the second alternate is to replace the first one, or when the third is to replace the first or second alternates in their turn, or both of them, second, the principal representative, or the first or second alternates in their turn, or both of them, shall state their intention not to act as representatives through a declaration given before a Notary Public in Colombia, or before a Notary or another Public Official or a Colombian Consul abroad; and in case of impediment, the appropriate certificate shall suffice. The exercise of the representation by the first, second or third appointees in their turn shall end at such time.



Además, confiero (conferimos) poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia ilegal, y cuyo efecto surtirán (surta) a los dichos apoderados para que me (nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden

In addition, we grant a Power of Attorney in favor of the above named attorneys or law so that they may obtain the protection of my (our) industrial property and against the unfair competition, for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons.

impulsivos, arbitrarios administrativo y judicial, así como los arbitrales de arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad, y diseños industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas, de servicio, marcas comerciales, nombres comerciales, cueñes, nombres de dominio, variedades vegetales y denominaciones de origen; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de competencia desleal, protección del consumidor, oposiciones u observaciones, cancelación administrativa y judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, la tutela, la protección de secretos industriales, y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso administrativos relacionados con esos derechos; acciones y procesos que promuevan o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, conciliar, admitir los hechos del proceso, desistír, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos de agentes oficiales.

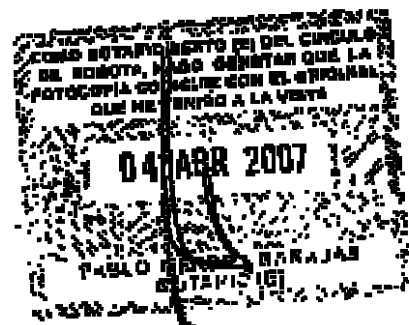
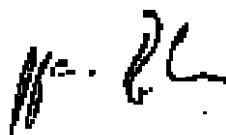
with or without jurisdiction, specially those administrative, administrative contentious and judicial, as well as before Arbitration Court, in all matters concerning the following: a) Obtainment of patents, utility models and industrial designs; the registration of trademarks, collective, defensive and service marks, slogans, commercial names, trade emblems, domain names, vegetal varieties and denominations of origin; its renewal, assignment, change of name or domicile, voluntary cancellation; and the registration of licenses of use of the above rights; b) Actions of unfair competition, protection to the consumer, oppositions or observations, administrative or Court cancellation, nullity, infringement, granting of licenses, the action for writ mandamus, the protection of trade secrets, and in general the civil, penal, and administrative suits relating to those rights; actions and suits instituted by me (us) or against me (us). And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign, and ratify acts done by representatives without a power of attorney.

Dado y firmado hoy/Given and signed this 12th of February, 2003
en/in Levarkusen
por/by Dr. Axel Bader, Dr. Ralf-Rüdiger Jesse

Firma

Signature

Rayer CropScience AG



AUTENTICACIÓN NOTARIAL (SOCIEDAD)

El/los Notario Certifica: Que la firma que antecede de
Dr. Axel Bader y Dr. Ralf-Rüdiger Jesse

auténtica que el signatario desempeña actualmente el cargo
de Secretarios

de la compañía Bayer CropScience AG

sociedad que actualmente existe y está organizada de acuerdo a
las leyes de Alemania

que la dirección de dicha compañía es Alfred-Nobel-Str. 50,
40789 Monheim, Alemania

y que el signatario tiene facultad para otorgar este documento.

Todos los hechos anteriores se constata por haber examinado los
documentos respectivos y de todo ello da fe.

Dado y firmado en Leverkusen

El 12 de febrero, 2003

NOTARIAL AUTHENTICATION (COMPANY)

The undersigned Notary certifies: That the preceding signature
of

Dr. Axel Bader and Dr. Ralf-Rüdiger Jesse

is authentic, that the signatory currently acts in the position of
secretaries

of the company Bayer CropScience AG

a company currently existing and organized under the laws of
Germany

that the address is Alfred-Nobel-Str. 50,
40789 Monheim, Germany

and that the signatory has the power to grant this document.

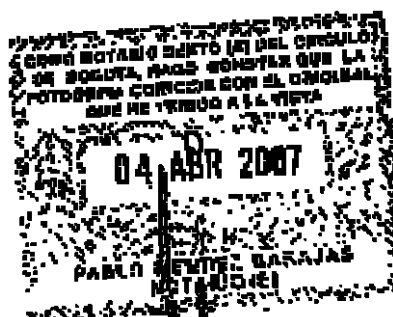
The Notary Public is aware and attests to the above facts upon
examination of the corresponding documents.

Given and signed in Leverkusen

On 12th of February, 2003

El Notario Público
(Firma-sello)

The Notary Public
(Signature-seal)



7
URNr. 242/2003

Ich beglaube die vor mir vollzogenen Unterschriften :

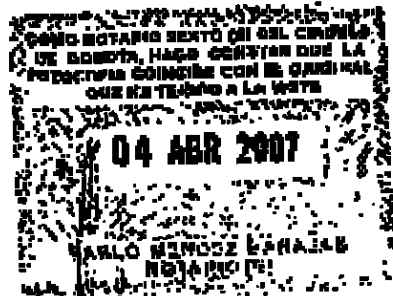
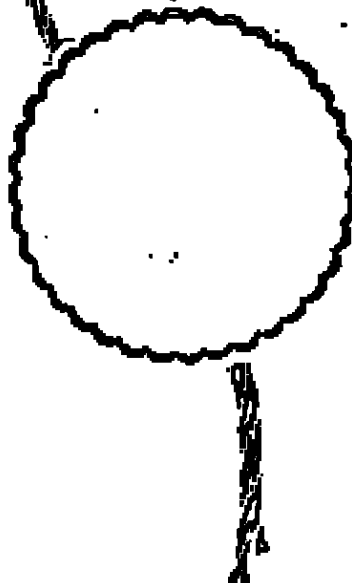
1. des Herrn Dr. Ralf-Rüdiger Jesse, geschäftsansässig
in D 51368 Leverkusen, Bayerwerk, Germany,
2. des Herrn Dr. Axel Bader, geschäftsansässig
in D 51368 Leverkusen, Bayerwerk, Germany,

- persönlich bekannt -.

Ich beschaufige aufgrund Einsicht in das Handelsregister des
Amtsgerichts Langenfeld - HRB 3990 -, daß die genannten Herren
berechtigt sind, die Bayer CropScience Aktiengesellschaft in
Monheim am Rhein als Prokuristen einzeln zu vertreten.

Leverkusen, den 12. Februar 2003


Notar



ANSTELLE
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Land: Bundesrepublik Deutschland
Diese öffentliche Urkunde

2. ist unterschrieben von Dirk Heiderhoff

3. in seiner Eigenschaft als Herr

4. sie ist versehen mit dem Stempel/Siegel des (des) Notars Dirk Heiderhoff
in Leverkusen

5. in Köln Bestätigt 17. FEB 2003
D. von

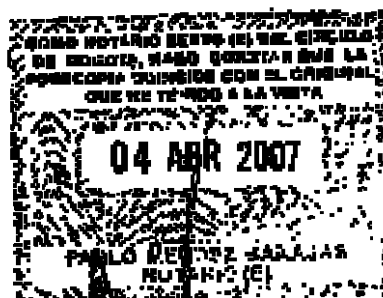
7. durch den Vizepräsidenten des Landgerichts Köln

8. unter Nr. 482103

9. Stempel/Siegel:

10. Unterschrift:

Dr. G. G. G. G. G.



10.-
10.-
6.66 100 20.13.-
528
20.08

8

TRADUCCIÓN OFICIAL, No. 9450

de un documento escrito en Alemán, efectuada por Luz Arriaga de Herber, resolución del Ministerio de Justicia 599 del 6 de marzo 1978.-

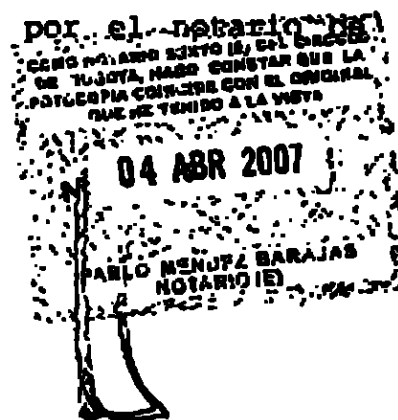
Traducción de los sellos y autenticaciones que aparecen en el documento de representación y poder, escrito en español e inglés, por medio del cual la firma Bayer CropScience AG, domiciliada en Alfred-Nobel-Str. 50, D 40789 Monheim, Alemania, otorga poder a EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO; tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa 23555 y GERMAN CAVEILIER, tpa. 832, domiciliados en la Carrera 4 No. 72-35, Bogotá, Colombia. Dado y firmado el 12 de febrero 2003 en Leverkusen, Alemania, por los señores Dr. Axel Bader y Dr. Ralf-Rüdiger Jesse.

Autenticación en español e inglés de las firmas antecedentes y certificación de existencia de la sociedad por el notario de Leverkusen, Dirk Heiderhoff.

Fdo.: firma ilegible

Sello redondo en tinta:

Dirk Heiderhoff, notario de Leverkusen



9

Protocolo notarial 242/2003

Certifico la autenticidad de la firma antecedentes puestas
ante mí por los señores

1. Dr. Ralf-Rüdiger Jesse, con domicilio comercial en D-
51368, Bayerwerk, Alemania,
2. Dr. Axel Bader, con domicilio comercial en D-51368,
Bayerwerk, Alemania,

a quienes conozco en persona.

Certifico, por haber tenido la lista el registro de comercio
del Juzgado Municipal de Langenfeld -HRB 3990- que los
mencionados señores están facultados, en su calidad de
apoderados, para representar individualmente a la firma Bayer
CropScience Aktiengesellschaft, domiciliada en Monheim am
Rhein.

Leverkusen, 12 de febrero 2003

(Hilo y oblaa notarial)

Fdo.: firma ilegible, Notario

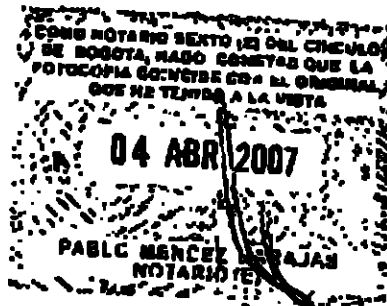
Costas

Art. 141, 154 KostO

Valor EUROS 3.000,-

Derechos Art. 32,45

EUROS 10,-



[Handwritten signature]

10

Derechos Art. 58	EUROS 10,-
Derechos Art. 150	Euros 13,-
IVA	<u>EUROS 5,28</u>
Total	EUROS 38,28
Fdo.: Heiderhoff, notario	

APOSTILLA

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Pais: República Federal de Alemania

Este documento público

2. Ha sido firmado por Dirk Heiderhoff

3. Actuando en calidad de notario

4. Lleva el sello del notario Dirk Heiderhoff, notario en
Leverkusen

Certificado

5. en Colonia

6. El 17 de febrero 2003

7 por el Vicepresidente del Tribunal Regional de Colonia

8. bajo el No 482/03

9. Sello

10. Firma

El Presidente del

Fdo.: firma ilegible

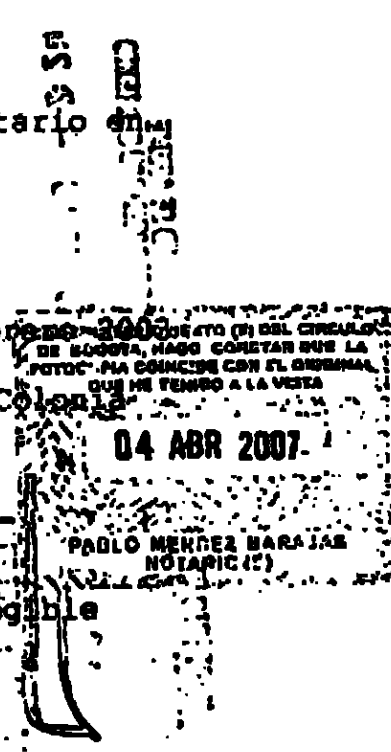
Tribunal Regional de Colonia

Caliebo

ES TRADUCCIÓN FIEL COMPLETA, de la cual se deja copia en los
archivos de estas oficinas para su confrontación.

Bogotá, 14 de marzo 2003.

Handwritten signature



MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

208993

2011 MAR 18 P 12:24
FUNDACION
DOCUMENTOS DE MEMORIA
LAS FUNDACIONES DE MEMORIA

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

2011 MAR 18 P 12:24

FUNDACION
DOCUMENTOS DE MEMORIA
LAS FUNDACIONES DE MEMORIA

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCUITO DE SANTA FE DE
BOGOTA, HE CONSTATADO QUE EL SEÑOR (S) FIR-
MA EN FUESTA CON
[Signature]
IDENTIFICADOS CON C.C. No. (9)
ES(SON) AUTENTICOS;
SANTAFE DE BOGOTA
18 MAR 2011



COMO NOTARIO SEXTO (9) DEL CIRCUITO
DE BOGOTA, HE COMPROBADO LA
FOTOCOPIA CON EL ORIGINAL
QUE ME LLEVO A LA USTA
04 ABR 2011
PABLO MENDEZ BARAJAS
NOTARIO (E)

11:
TRADUCCIÓN OFICIAL No. 10.09/02 realizada por Diego Vargas, Traductor Oficial, Resolución No. 0001 de 1999 del Ministerio de Justicia y registrado ante el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia.

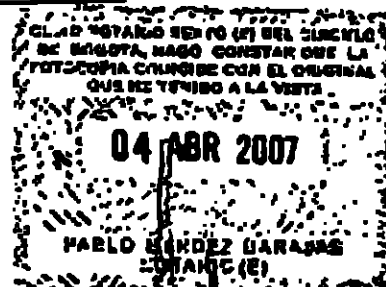
A continuación se traducen los sellos y legalizaciones de un documento escrito en inglés y español por medio del cual Bayer CropScience AG, domiciliado en Alfred-Nobel-Str. 50, 40789 Monheim, Alemania, por el presente ratifica la solicitud de patente No. 03.005.574, presentada por EMILIO FERRERO el 28 de enero de 2003 y otorga derechos de representación y poder a los Doctores EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PÁEZ, tpa. 23555 y GERMÁN CAVELIER, tpa. 832, domiciliados en la Carrera 4° No. 72-35.

Dado y firmado hoy 12 de febrero de 2003
en Leverkusen
por Dr. Axel Brader, Dr. Ralf-Rüdiger Jesse

Bayer CropScience AG

Firma Ilegible

Firma Ilegible



(ANEXO)

AUTENTICACIÓN NOTARIAL (SOCIEDAD) en donde se certifican la firma anterior del Doctor Axel Bader y del Doctor Ralf-Rüdiger Jesse como

Diego F. Vargas
DIEGO F. VARGAS Z.

TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLÉS - INGLÉS - ESPAÑOL
RES. 0001 DE ENERO 4 DE 1999
MINISTERIO DE JUSTICIA

12

Secretarios de Bayer CropScience AG, una sociedad actualmente existente y organizada de acuerdo a las leyes de Alemania y con dirección en Alfred-Nobel-Str. 50, 40789 Monheim, Alemania. Dado y firmado en Leverkusen el 12 de febrero del 2003.

Firma Ilegible
Notario Público

Sello

Se anexa autenticación notarial en alemán de las firmas anteriores.

Respaldo:

Apostilla expedida por Alemania y certificado el 17 de febrero de 2003 bajo el número 482/03.

Es traducción fiel y completa de la cual se deja copia en esta oficina para su confrontación.

DVZ/ID-4268/WPCL002G/COLO 13549-841-002-0

Diego F. Vargas
DIEGO F. VARGAS
TRADUCTOR E INTÉRPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLÉS - INGLÉS - ESPAÑOL
RES. 0001 DE ENERO 4 DE 1999
MINISTERIO DE JUSTICIA

COMO NOTARIO SEYTO (EN EL) CLAVULO
DE BOBOTA, HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA CONFORME CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA
04 ABR 2007
PABLO GONZALEZ VARGAS

COLE AGUPE
 REPRESENTACION DEL VERO
 2003 MAR 18 P 12:24
 JEFE DE LEGALIZACIONES
 HONORABLE

COMO NOTARIO DEL CIRCULO DE SANTA FE DE
 BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LAS ANTERIORES FIR-
 MAS) FUE(SI) POR

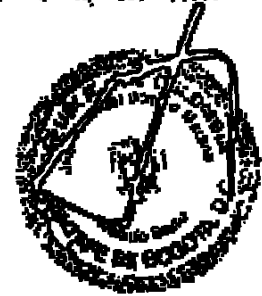
IDENTIFICADOS CON C.E. NO. (B)

ES(SON) AUTENTICA(S)

SANTA FE DE BOGOTA, 18 MAR 2003

MINISTERIO DE
 RELACIONES EXTERIORES

208992
 DE VONZ
 COTA ERMA ARRIETA EN EL
 HACIENDO DESEMPLEA
 LAS FUNCIONES INDICADAS



COMO NOTARIO DEL CIRCULO DE
 DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA
 FOTOCOPIA DE LA FIRMA DEL
 QUE FIRMA EN LA FIRMA

04 MAR 2003

PABLO REYES ARAJAS
 NOTARIO

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

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
11 May 2006 (11.05.2006)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2006/050121 A1

(51) International Patent Classification
C07D 401/22 (2006.01)

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GR, HU, IL, IN, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NA, NG, 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.

(31) International Application Number:

PCT/US2005/038008

(32) International Filing Date: 27 October 2005 (27.10.2005)

(35) Filing Language:

English

(36) Publication Language:

English

(30) Priority Date:

09032740

28 October 2004 (28.10.2004)

US

(71) Applicant (for all designated States except US): FMC CORPORATION [US/US]; 1735 Market Street, Philadelphia, PA 19103 (US).

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SE, 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, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, 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 material amendment.

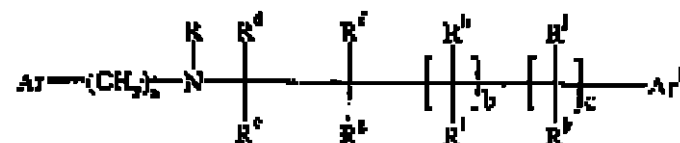
For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(72) Inventors, and

(75) Inventors/Applicants (for US only): ROUSIL, David, Jr. [US/US]; 14 Hamilton Avenue, Princeton, NJ 08542 (US); CHIARELLO, John, R. [US/US]; 2020 Farmview Drive, Newtown, PA 18940 (US); THEODORIDES, George [US/US]; 45 Monroe Lane, Princeton, NJ 08540 (US); QI, Hongyan [CN/US]; 30 Birch Drive, Princeton, NJ 08533 (US).

(74) Agents: SHEKHAN, Indu, Jr. et al.; FMC Corporation, 1735 Market Street, Philadelphia, PA 19103 (US).

(54) Title: INSECTICIDAL N,N-DI(HETEROARYLALKYL) AMINE DERIVATIVES



(57) Abstract: Certain novel N,N-di(heteroarylalkyl)amine derivatives have provided unexpected insecticidal and acaricidal activity. These compounds are represented by formula (I) wherein Ar, Ar', a, b, c, R, R', R', R_g, R^d, R^e, R^f, R^h and R^k are fully

described herein. In addition, compositions comprising an insecticidally effective amount of at least one compound of formula I, and optionally, an effective amount of at least one of a second compound, with at least one insecticidally compatible carrier are also disclosed along with methods of controlling insects comprising applying said compositions in a zone where insects are present or are expected to be present.

WO 2006/050121 A1

14

INSECTICIDAL N,N-DI(HETEROARYLALKYL)AMINE DERIVATIVES

This application claims the benefit of U.S. Provisional Application No.
5 60/622,740, filed October 28, 2004.

FIELD OF THE INVENTION

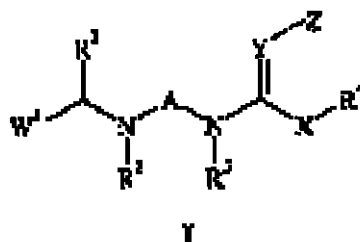
The present invention generally relates to pesticidal compounds and their use
in controlling insects and acarids. In particular, it pertains to compositions of
10 pesticidal N,N-di(heteroarylalkyl)amine derivatives and agriculturally acceptable
salts thereof, and methods for their use in controlling insects and acarids.

BACKGROUND OF THE INVENTION

It is well known that insects in general can cause significant damage, not
15 only to crops grown in agriculture, but also, for example, to structures and turf
where the damage is caused by soil-borne insects, such as termites and white grubs.
Such damage may result in the loss of millions of dollars of value associated with a
given crop, turf or structures. Although there are many orders of insects that can
cause significant crop damage, insects, for example, of the order "Homoptera" are of
20 major importance. The order Homoptera includes, for example, aphids, leafhoppers,
cicadas, whiteflies, and mealybugs, to name a few. Homoptera have
piercing/sucking mouthparts, enabling them to feed by withdrawing sap from
vascular plants. Insect damage from Homoptera is manifested in several different
ways, other than damage caused by direct feeding. For example, many species
25 excrete honeydew, a sticky waste product that adheres to plants upon which the
insect feeds and lives. Honeydew alone causes cosmetic injury to crop plants.
Sooty molds will often grow on honeydew, making food products or ornamental
plants look unappealing, thereby reducing their cosmetic and economic value. Some
homoptera have toxic saliva that is injected into plants while they are feeding. The
30 saliva can cause plant damage through disfigurement and in some instances plant
death. Homoptera can also vector disease-causing pathogens. Unlike direct
damage, it does not take a large number of disease-vectoring insects to cause
considerable damage to crop plants.

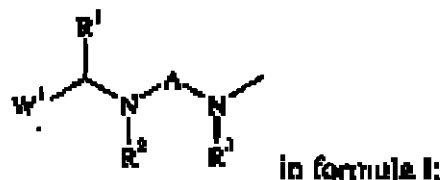
Thus, there is a continuing demand for new insecticides, and for new acaricides that are safer, more effective, and less costly. Insecticides and acaricides are useful for controlling insects and acarids which may otherwise cause significant damage both above and below the soil level to crops such as wheat, corn, soybeans, potatoes, and cotton to name a few. For crop protection, insecticides and acaricides are desired which can control the insects and acarids without damaging the crops, and which have no deleterious effects to mammals and other living organisms.

A number of patents disclose some alkylenediamine compounds that are reported to be insecticidally active. For example, US Patent 4,806,553 discloses certain insecticidal alkylenediamine compounds of the general formula I:



where

- 15 W¹ is a five- or six-membered heterocyclic group, which may be substituted, containing at least one heteroatom selected from -O-, -S-, and -N-;
R¹, R², and R³ are hydrogen or alkyl;
R⁴ is hydrogen, alkyl, aryl, aralkyl, alkoxy, dialkylamino, alkoxyalkyl, alkylthioalkyl, or -CH₂-W², in which W² = W¹;
20 X is -S-, -NR⁵-, or a single bond, in which R⁵ is hydrogen or alkyl, and in the case where X is -NR⁵-, the group -NR⁴R⁵-, in the formula I may have the same meaning as the group

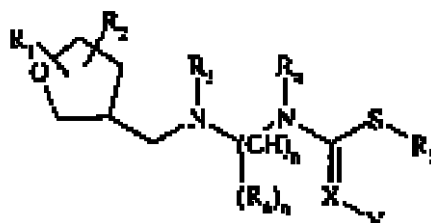


Y is -N-, or =CR⁶-, in which R⁶ is hydrogen, alkyl, aryl, acyl, alkoxycarbonyl, or cyano;

Z is cyano or nitro; and,

A is ethylene or trimethylene, which may be substituted with alkyl.

Published Japanese Patent Application 08269035A discloses certain tetrahydrofuran-3-ylmethyl derivatives of the general formula I:

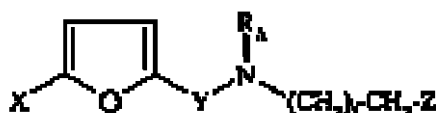


I

where

R_1 and R_2 are hydrogen, or optionally substituted C_1 - C_3 alkyl; R_3 - R_5 are hydrogen, optionally substituted C_1 - C_3 alkyl, optionally substituted C_2 - C_3 alkenyl, or optionally substituted C_2 - C_3 alkynyl; n is 2-5; R_4 is hydrogen or C_1 - C_3 alkyl; X is CH or N; Y is NO_2 or $C\equiv N$; and R_3 and R_4 together may form a ring.

US Patent 5,075,301 claims, *inter alia*, certain furan derivatives of the following general formula that are useful for the treatment of gastro-intestinal disorders:



where

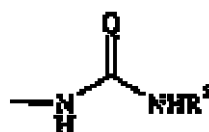
X is, among others, R^1CH_2 - where R^1 is R^2R^3N -, where R^2 and R^3 are the same or different and each is hydrogen or lower alkyl;

Y is $-CH_2-$ or $-C(=O)-$;

l is an integer of 1 through 3;

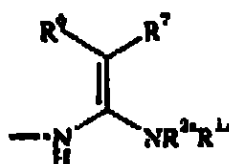
R_1 is hydrogen, lower alkyl, lower alkanoyl, or substituted or un-substituted aryl;

Z is, among others,



where

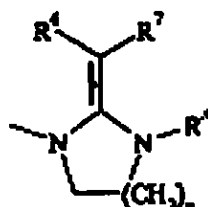
Q is oxygen or sulfur, R^s is hydrogen, lower alkyl, or substituted or un-substituted aryl,



5 where

R⁶ and R⁷ may be the same or different and each is hydrogen, cyano, lower alkoxy carbonyl, lower alkylsulfonyl, substituted or un-substituted arylsulfonyl, or nitro; provided that R⁶ and R⁷ cannot concurrently be hydrogen; R^{2a} and R^{3a} have the same meaning as R² and R³ described above,

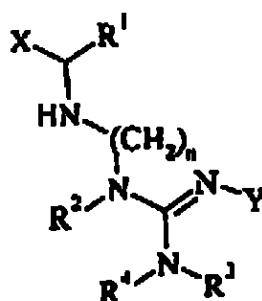
10



where

R⁶ and R⁷ are as described above, R⁸ is hydrogen or lower alkyl, and n is 1 or 2.

15 European Patent EP 0547451 B1 claims compounds of the following general formula that are useful as insecticides:



where

20 X represents 2-chloro-5-pyridyl or 2-chloro-5-thiazolyl;

R¹ represents hydrogen or (C₁-C₄)alkyl;

R^2 is hydrogen, (C_1-C_4) alkyl, (C_3-C_4) alkynyl, (C_3-C_4) alkenyl and 2-chloro-5-pyridyl;

R^3 and R^4 are selected from hydrogen, halogen, (C_1-C_4) alkyl, (C_3-C_4) alkynyl, (C_3-C_4) alkenyl and benzyl which may be substituted, or a group represented by $X-$

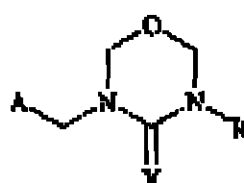
5 $C(R^1)H$, wherein X and R^1 are the same meaning as above;

N is an integer of 2 or 3, and

Y is $-NO_2$ or $-CN$.

US Patent 5,852,012 claims compositions of compounds and salts thereof of the following general formula that are useful as insecticides:

10



where

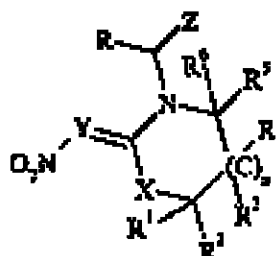
A is 2-chloropyrid-5-yl, 2-methylpyrid-5-yl, 1-oxido-3-pyridinio, 2-chloro-1-oxido-5-pyriminio, or 2-chlorobiazol-5-yl;

15 R is hydrogen, (C_1-C_4) alkyl, phenyl (C_1-C_4) alkyl, (C_3-C_6) cycloalkyl, (C_2-C_6) alkenyl or (C_2-C_6) alkynyl;

and

X is $N-NO_2$ or $N-CN$.

20 US Patent 5,580,889 discloses compounds of the following general formula that are useful as insecticides:



where

n is 0 or 1;

R^1 , R^2 , R^3 and R^4 independently represent hydrogen or alkyl; R^3 and R^4

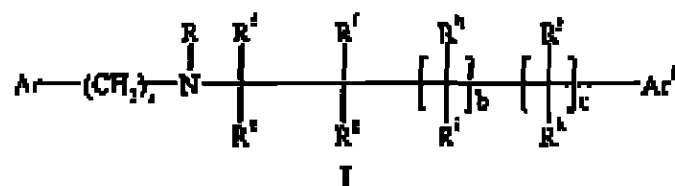
25 independently represent hydrogen, hydroxy or alkyl; where n is 1, then R^2 may form a single bond with R^5 ;

- X represents -S-, -O-, =N-R⁷ or =CH-R⁸ wherein R⁷ is, *inter alia*, hydrogen, halogen, alkyl, hydroxy, benzyl, benzyloxy, alkenylcarbonyl, benzyloxycarbonyl, mono- and dialkylaminocarbonyl, phenylaminocarbonyl, phenylsulfonylaminocarbonyl, alkylsulfonyl, and phenacyl; R⁸ is hydrogen, alkyl, aryl and benzyl;
- Y represents -N- or =C(-)-R⁹, wherein R⁹ is, *inter alia*, hydrogen, halogen, hydroxy, alkyl, alkoxy, alkylthiocarbonyl, phenoxy carbonyl, phenylthiocarbonyl, benzoylamino carbonyl, phenylsulfonylaminocarbonyl, alkylthio, alkylsulfonyl and phenylthio, phenylsulfonyl;
- R represents hydrogen and alkyl;
- and,
- Z represents a 5- or 6-membered heterocyclic group containing at least one hetero atom selected from -O-, -S- and -N-; which may be substituted

There is no disclosure or suggestion in any of the above-referenced patents or patent application of the structures and insecticidal and acaricidal activity of the compounds of the present invention.

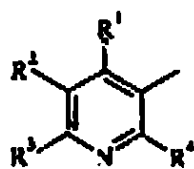
SUMMARY OF THE INVENTION

In accordance with the present invention, it has now been found that certain novel N,N-di(heteroarylalkyl)amine derivatives are surprisingly active in the control of insects and acarids when used in the insecticidal and acaricidal compositions and methods of this invention. The compounds of formula I are represented by the following general formula:

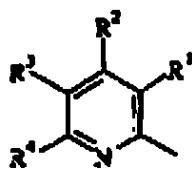


wherein

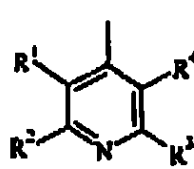
Ar is selected from



A
pyrid-3-yl,



A1
pyrid-2-yl,



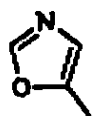
A2
pyrid-4-yl,



B
1,3-thiazol-5-yl,



C
1-methylimidazol-4-yl,



D
1,3-oxazol-5-yl,



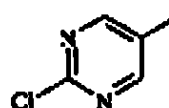
E
1,2,3-thiadiazol-5-yl,



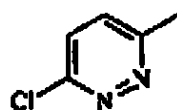
F
1,3,4-oxadiazol-2-yl,



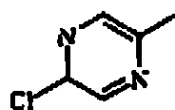
G
pyridazin-4-yl,



H
2-chloropyrimidin-5-yl,



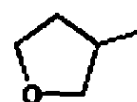
J
6-chloropyridazin-3-yl,



K
2-chloropyrazin-5-yl,



L
3-methylisoxazol-5-yl,
and

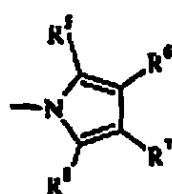


M
oxolan-3-yl;

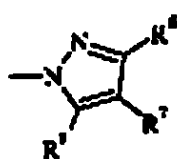
where

R^1 , R^2 , R^3 , and R^4 are independently selected from hydrogen, halogen, alkyl, alkoxy, haloalkyl, haloalkoxy and haloalkylsulfonyl;

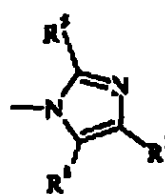
5 Ar^1 is selected from



N
pyrrole-1-yl,



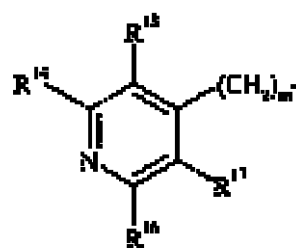
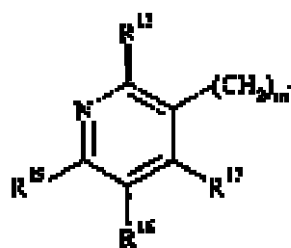
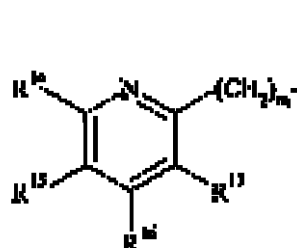
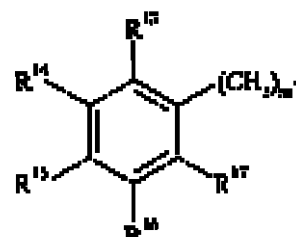
O
pyrazol-1-yl,



P
imidazol-1-yl;

a is an integer selected from 0 or 1;

R is selected from alkyl, haloalkyl, alkoxyalkyl, alkoxyalkoxyalkyl, cycloalkylalkyl, formyl, alkylcarbonyl, alkoxycarbonyl, alkylsulfonyl, dialkylphosphonate, oxolan-3-ylmethyl, 2H-3,4,5,6-tetrahydropyran-2-ylmethyl, thien-3-ylmethyl, furan-2-ylmethyl, furan-3-ylmethyl, 1,3-oxazol-2-ylmethyl, benzo[h]furan-2-ylmethyl, $-(CH_2)_mC\equiv N$,



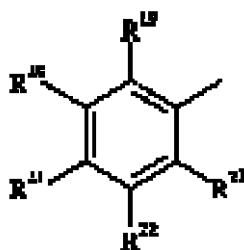
2- R^{18} -1,3-thiazol-4-ylmethyl and 5- R^{18} -1,2,4-oxadiazol-3-ylmethyl,

where

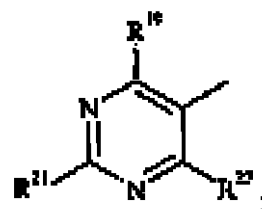
m is an integer selected from 1 or 2;

R^9 , R^{10} and R^{11} are independently selected from hydrogen, halogen, alkyl and aryl;

R^{12} is selected from hydrogen, alkyl,



and



where

R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , and R^{23} are independently selected from hydrogen, halogen, alkyl, haloalkyl, alkoxy, and haloalkoxy;

R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , and R^{17} are independently selected from hydrogen, halogen, alkyl, haloalkyl, alkoxy, haloalkoxy, alkoxyiminoalkyl, cyano, nitro, 2-alkyl-2H-tetrazol-5-yl, aryl, and aryloxy;

and,

- 5 R^{18} is selected from halogen, alkyl, aryl, and heteroaryl, wherein aryl and heteroaryl are optionally substituted with at least one of halogen, alkyl, haloalkyl, alkoxy, and haloalkoxy;

R^d , R^e , R^f and R^g are independently selected from hydrogen and alkyl;

b and c are integers independently selected from 0 or 1;

- 10 R^j , R^i , R^l and R^k are independently selected from hydrogen and alkyl;

R^5 and R^6 are independently selected from hydrogen, halogen, nitro, alkyl, alkoxy, alkenyloxy, alkynyloxy, haloalkyl, haloalkoxy, alkylthio, alkenylthio, alkynylthio, haloalkylthio, alkylsulfoxy, alkylsulfinyl, alkylsulfonyl, haloalkylsulfonyl, alkylamino, dialkylamino, hydroxycarbonyl and

- 15 alkoxycarbonyl;

R^7 is selected from halogen, trifluoromethyl, cyano, nitro, formyl, hydroxycarbonyl, alkoxycarbonyl, aryloxycarbonyl, alkoxyulfonyl and alkoxyulfinyl;

R^8 is selected from halogen, nitro, alkoxy, alkenyloxy, alkynyloxy, haloalkoxy, alkylthio, alkenylthio, alkynylthio, haloalkylthio, alkylsulfoxy, alkylsulfinyl, alkylsulfonyl, haloalkylsulfonyl, alkylamino and dialkylamino;

- 20

and

agriculturally acceptable salts thereof.

The present invention is also directed to compositions containing an insecticidally effective amount of at least one of a compound of formula I, and

- 25 optionally, an effective amount of at least one of a second compound, with at least one insecticidally compatible carrier.

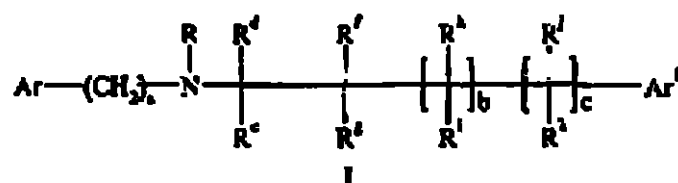
The present invention is also directed to methods of controlling insects, where control is desired, which comprise applying an insecticidally effective amount of the above composition to the locus of crops, or other areas where insects are

- 30 present or are expected to be present.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

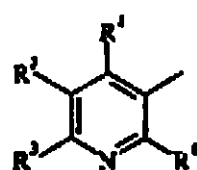
The present invention generally relates to certain new and useful compounds, namely novel N,N-di(heteroarylalkyl)amine derivatives (hereinafter termed "compounds of formula I") as depicted in formula I:

5

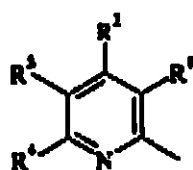


wherein

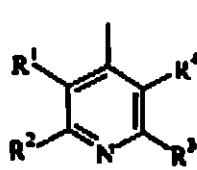
10 Ar is selected from



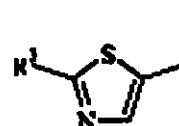
A
pyrid-3-yl,



A1
pyrid-2-yl,



A2
pyrid-4-yl,



B
1,3-thiazol-5-yl,



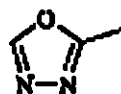
C
1-methyl-imidazol-4-yl,



D
1,3-oxazol-5-yl,



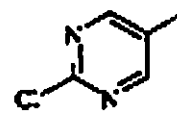
E
1,2,3-thiadiazol-5-yl,



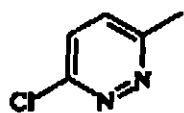
F
1,3,4-oxadiazol-2-yl,



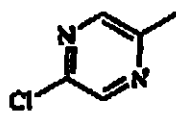
G
pyridazin-4-yl,



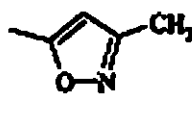
H
2-chloro-pyrimidin-5-yl,



J
6-chloro-pyridazin-3-yl,



K
2-chloro-pyrazin-5-yl,



L
3-methylisoxazol-5-yl,
and

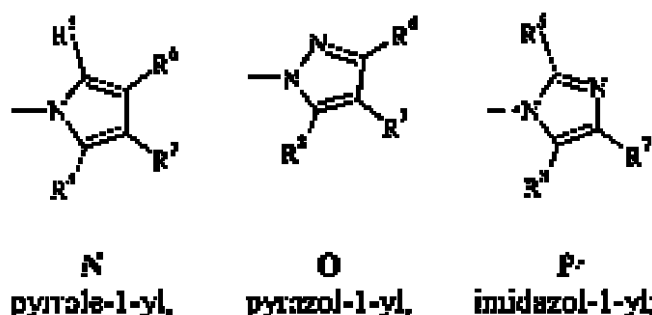


M
oxolan-3-yl;

where

R^1 , R^2 , R^3 , and R^4 are independently selected from hydrogen, halogen, alkyl, alkoxy, haloalkyl, haloalkoxy and haloalkylsulfonyl;

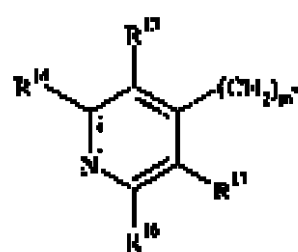
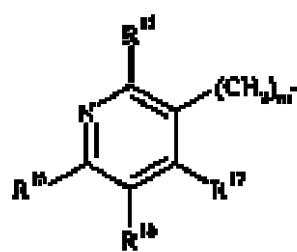
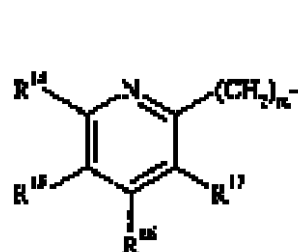
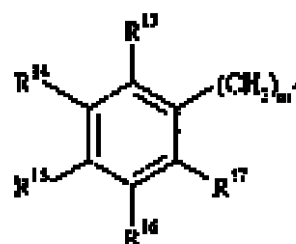
Ar^1 is selected from



5 a is an integer selected from 0 or 1;

R is selected from alkyl, haloalkyl, alkoxyalkyl, alkoxyalkoxyalkyl, cycloalkylalkyl, formyl, alkylcarbonyl, alkoxy carbonyl, alkylsulfonyl, dialkylphosphinoyl, oxolan-3-ylmethyl, 2H-3,4,5,6-tetrahydropyran-2-ylmethyl, thien-3-ylmethyl, furan-2-ylmethyl, furan-3-ylmethyl, 1,3-oxazol-2-ylmethyl, benzo[b]furan-2-ylmethyl, $-(CH_2)_mC\equiv N$,

10



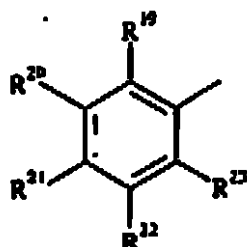
2- R^{18} -1,3-thiazol-4-ylmethyl and 5- R^{18} -1,2,4-oxadiazol-3-ylmethyl,

where

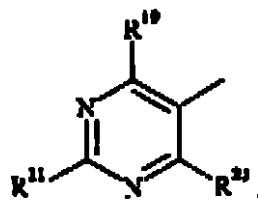
m is an integer selected from 1 or 2;

R^8 , R^{10} and R^{11} are independently selected from hydrogen, halogen, alkyl and aryl;

R^{12} is selected from hydrogen, alkyl,



and



where

5 R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , and R^{23} are independently selected from hydrogen, halogen, alkyl, haloalkyl, alkoxy, and haloalkoxy;

R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , and R^{17} are independently selected from hydrogen, halogen, alkyl, haloalkyl, alkoxy, haloalkoxy, alkoxyiminoalkyl, cyano, nitro, 2-alkyl-2H-tetrazol-5-yl, aryl, and aryloxy;

10 and,

R^{18} is selected from halogen, alkyl, aryl, and heteroaryl, wherein aryl and heteroaryl are optionally substituted with at least one of halogen, alkyl, haloalkyl, alkoxy, and haloalkoxy;

R^c , R^e , R^f and R^g are independently selected from hydrogen and alkyl;

15 b and c are integers independently selected from 0 or 1;

R^h , R^i , R^j and R^k are independently selected from hydrogen and alkyl;

R^s and R^t are independently selected from hydrogen, halogen, nitro, alkyl, alkoxy, alkenyloxy, alkynyloxy, haloalkyl, haloalkoxy, alkylthio, alkenylthio, alkynylthio, haloalkylthio, alkylsulfoxy, alkylsulfinyl, alkylsulfonyl, haloalkylsulfonyl, alkylamino, dialkylamino, hydroxycarbonyl and alkoxy carbonyl;

R^7 is selected from halogen, trifluoromethyl, cyano, nitro, formyl, hydroxycarbonyl, alkoxy carbonyl, aryloxy carbonyl, alkoxy sulfonyl and alkoxy sulfinyl;

R^u is selected from halogen, nitro, alkoxy, alkenyloxy, alkynyloxy, haloalkoxy, alkylthio, alkenylthio, alkynylthio, haloalkylthio, alkylsulfoxy, alkylsulfinyl, alkylsulfonyl, haloalkylsulfonyl, alkylamino and dialkylamino;

25

and

agriculturally acceptable salts thereof.

Preferred compounds of the present invention as set forth above are those compounds of formula I where b and c are each 0, and more preferred are those where Ar is selected from pyrid-3-yl (A), 1,3-thiazol-5-yl (B), or oxolan-3-yl (M) and Ar¹ is pyrrole-1-yl (N). Yet more preferred compounds of the present invention are those where R⁷ is nitro.

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

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

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

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

Another aspect of the present invention relates to compositions containing an insecticidally effective amount of at least one compound of formula I, and an effective amount of at least one additional compound, with at least one insecticidally compatible carrier therefor.

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

- The present invention also includes the use of the compounds and
10 compositions set forth herein for control of non-agricultural insect species, for example, dry wood termites and subterranean termites; as well as for use as pharmaceutical agents and compositions thereof. In the field of veterinary medicine, the compounds of the present invention are expected to be effective against certain endo- and ecto-parasites, such as insects and worms, which prey on animals.

- 15 Examples of such animal parasites include, without limitation, *Gastrophilus* spp., *Stomoxys* spp., *Trichodectes* spp., *Rhodnius* spp., *Ctenocephalides canis*, and other species.

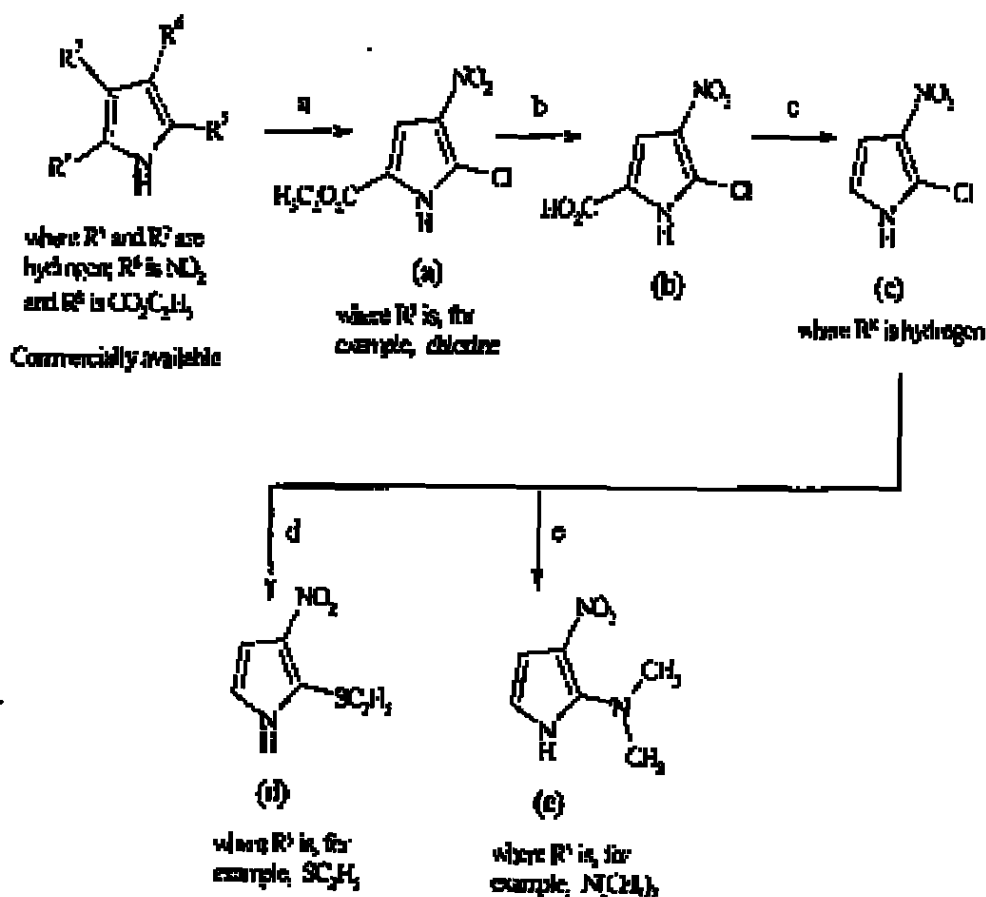
- As used in this specification and unless otherwise indicated the substituent terms "alkyl" and "alkoxy", used alone or as part of a larger moiety, includes
20 straight or branched chains of at least one or two carbon atoms, as appropriate to the substituent, and preferably up to 12 carbon atoms, more preferably up to ten carbon atoms, most preferably up to seven carbon atoms. The term "alkenyl" and "alkynyl" used alone or as part of a larger moiety, includes straight or branched chains of at least two carbon atoms containing at least one carbon-carbon double bond or triple
25 bond, and preferably up to 12 carbon atoms, more preferably up to ten carbon atoms, most preferably up to seven carbon atoms. The term "aryl" refers to an aromatic ring structure, including fused rings, having four to ten carbon atoms, for example, phenyl or naphthyl. The term "heteroaryl" refers to an aromatic ring structure, including fused rings, in which at least one of the atoms is other than carbon, for
30 example, without limitation, sulfur, oxygen, or nitrogen. The term "GC analysis" refers to gas chromatographic analysis of, for example, a chemical reaction mixture. The term "DMF" refers to N,N-dimethylformamide. The term "THF" refers to tetrahydrofuran. The term "halogen" or "halo" refers to fluorine, bromine, iodine, or

chlorine. The term "ambient temperature" or "room temperature" often abbreviated as "RT", for example, in reference to a chemical reaction mixture temperature, refers to a temperature in the range of 20 °C to 30 °C. The term "insecticidal" or "acaricidal", "insecticide" or "acaricide" refers to a compound of the present invention, either alone or in admixture with at least one of a second compound, or with at least one compatible carrier, which causes the destruction or the inhibition of action of insects or acarids.

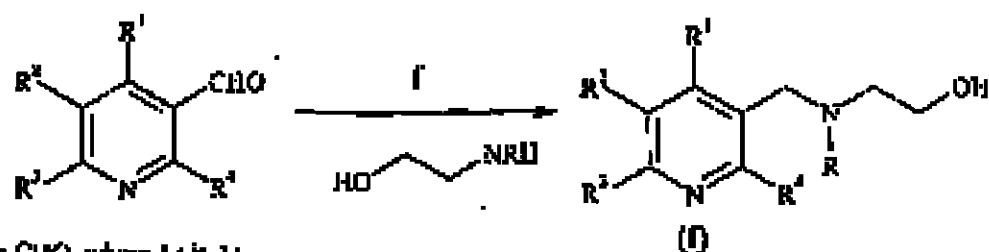
The novel compounds of formula I can be synthesized by methods that are individually known to one skilled in the art from intermediate compounds readily available in commerce.

Scheme 1 below illustrates a general procedure for synthesizing N,N-di(heteroaryl)alkylamine derivatives of formula I, *inter alia*, where, for example Ar is A (pyrid-3-yl), R¹, R² and R⁴ are hydrogen, and R³ is chlorine; a is 1; b and c are 0; and R^a, R^b, R^c and R^d are hydrogen:

15 Scheme 1



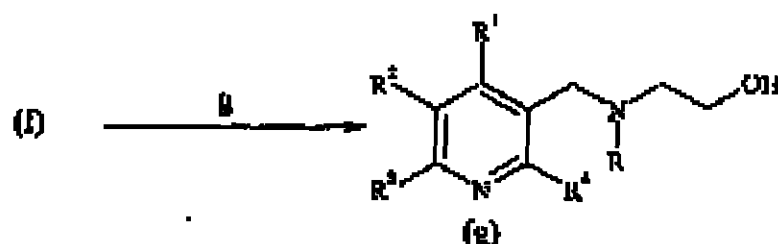
a) SO₂Cl₂ / HOAc / 80 °C b) aq 10% NaOH / CH₃OH / 80 °C c) Δ / ethylene glycol d) HSC₂H₅ / N(C₂H₅)[CH(CH₃)₂]₂ / 100-175 °C (microwave) e) HN(CH₃)₂ / 100 °C (microwave)



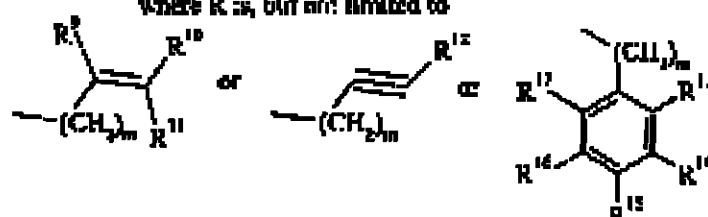
Ar-CHO, where Ar is A;
 R^1 , R^2 and R^4 are hydrogen,
 and R^3 is chlorine

where R is hydrogen

i) $NaBH(OAc)_3$ / ClC_2H_4Cl / $MgSO_4$ / RT

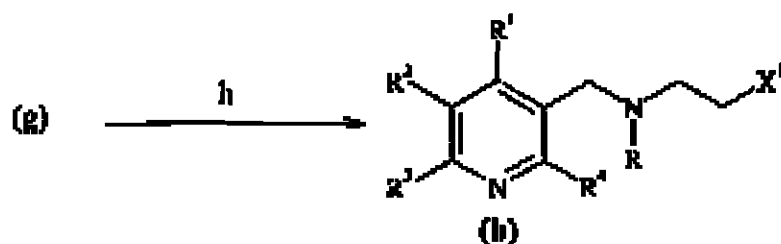


where R is, but not limited to



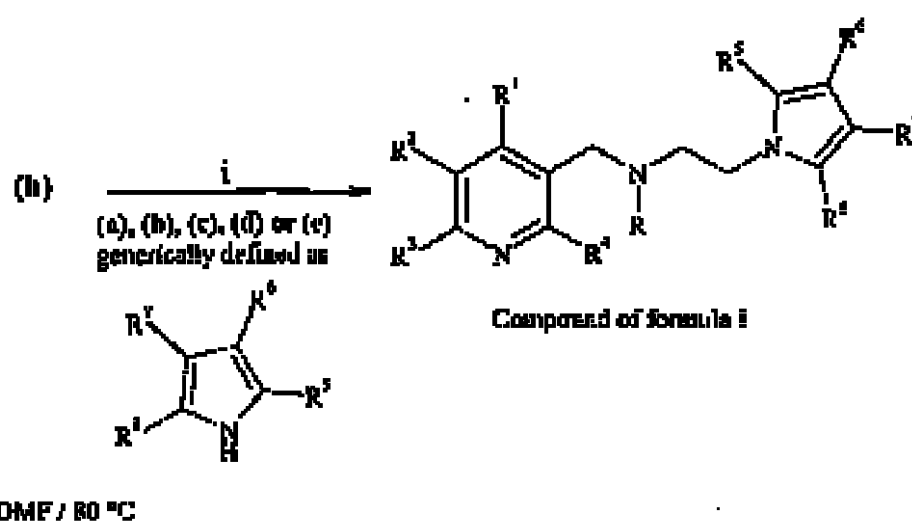
5

g) i) $RCHO$ / $NaBH(OAc)_3$ / ClC_2H_4Cl / $MgSO_4$ / RT or ii) RX (X =halogen) / $N[C_2H_5][CH(CH_3)_2]$ / CH_3CN / RT



where X' is halogen,
 for example, Cl

10 i) $SOCl_2$ / pyridine / $CHCl_3$ / Reflux



As depicted in Scheme 1, in one set of reactions, five-membered heterocyclic intermediates (a), (b), (c), (d) and (e) were prepared by methods known to those skilled in the art (Journal of Antibiotics 1969, 34(12) 1981). For example, the known compound ethyl 4-nitropyrrole-2-carboxylate was treated with sulfuryl chloride in an appropriate acidic solvent, yielding the chlorinated intermediate (a), which was in turn reduced under strong basic conditions, affording the corresponding intermediate (b), for example 5-chloro-4-nitropyrrole-2-carboxylic acid. Intermediate (b) was then heated at high temperature (about 190 °C) in an appropriate solvent, yielding the corresponding decarboxylated intermediate (c), for example 2-chloro-3-nitropyrrole. Intermediate (c) was either used directly to prepare compounds of formula I or was reacted to prepare other intermediates with which to prepare compounds of formula I. For example, Intermediate (c) was treated 1) with ethylmercaptan under basic conditions, providing intermediate (d), or 2) with dimethylamine, providing intermediate (e).

In a second set of reactions, an appropriate aldehyde, for example (6-chloro-3-pyridyl)formaldehyde, was reacted with an aminoalkanol of appropriate alkyl chain length, such as 2-aminoethan-1-ol, affording the corresponding N-(substituted amino)alkanol derivative, intermediate (f). Intermediate (f), for example 2-((6-chloro-3-pyridyl)methyl)amino)ethan-1-ol, was in turn reacted either 1) with an appropriate second aldehyde or 2) with an appropriate halide, affording the corresponding N,N-(disubstituted amino)alkanol derivative, intermediate (g). Intermediate (g) was then halogenated with, for example thionyl chloride, providing

intermediate (h), for example [(6-chloro(3-pyridyl)methyl)(2-chloroethyl)((4-methoxyphenyl)methyl)amine].

The intermediates prepared in the sets of reactions outlined above were in turn reacted together under basic conditions in an appropriate solvent at mild
5 temperature (about 80 °C). For example intermediate (c), 2-chloro-3-nitropyrrole, was reacted with intermediate (h), [(6-chloro(3-pyridyl)methyl)(2-chloroethyl)((4-methoxyphenyl)methyl)amine, providing Compound 28, a compound of formula I. Examples 1 through 3 set forth below provide detailed methods by which the compounds of formula I were prepared.

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

20 These insecticidal compositions may be applied either as water-diluted sprays, or dusts, or granules to the areas in which suppression of insects is desired. These formulations may contain as little as 0.1%, 0.2% or 0.5% to as much as 95% or more by weight of active ingredient.

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

30 Wettable powders, also useful formulations for insecticides, are in the form of finely divided particles that disperse readily in water or other dispersant. The wettable powder is ultimately applied to the locus where insect control is needed either as a dry dust or as an emulsion in water or other liquid. Typical carriers for

wettable powders include Fuller's earth, kaolin clays, silicas, and other highly absorbent, readily wet inorganic diluents. Wettable powders normally are prepared to contain about 5-80% of active ingredient, depending on the absorbency of the carrier, and usually also contain a small amount of a wetting, dispersing or emulsifying agent to facilitate dispersion. For example, a useful wettable powder formulation contains 80.0 parts of the insecticidal compound, 17.9 parts of Palmecel clay, and 1.0 part of sodium lignosulfonate and 0.3 part of sulfonated aliphatic polyester as wetting agents. Additional wetting agent and/or oil will frequently be added to a tank mix for to facilitate dispersion on the foliage of the plant.

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

Flowable formulations are similar to ECs, except that the active ingredient is suspended in a liquid carrier, generally water. Flowables, like ECs, may include a small amount of a surfactant, and will typically contain active ingredients in the range of 0.5 to 95%, frequently from 10 to 50%, by weight of the composition. For application, flowables may be diluted in water or other liquid vehicle, and are normally applied as a spray to the area to be treated.

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

in commerce. Surface-active agents, when used, normally comprise 1 to 15% by weight of the composition.

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

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

The active insecticidal and acaricidal compounds of this invention may be formulated and/or applied with one or more additional compounds. Such combinations may provide certain advantages, such as, without limitation, exhibiting synergistic effects for greater control of insect pests, reducing rates of application of insecticide thereby minimizing any impact to the environment and to worker safety, controlling a broader spectrum of insect pests, safening of crop plants to phytotoxicity, and improving tolerance by non-pest species, such as mammals and fish.

Additional compounds include, without limitation, other pesticides, plant growth regulators, fertilizers, soil conditioners, or other agricultural chemicals. In applying an active compound of this invention, whether formulated alone or with other agricultural chemicals, an effective amount and concentration of the active compound is of course employed; the amount may vary in the range of, e.g. about 0.001 to about 3 kg/ha, preferably about 0.03 to about 1 kg/ha. For field use, where

there are losses of insecticide, higher application rates (e.g., four times the rates mentioned above) may be employed.

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

propanoic acid (fenoxaprop), (+/-)-2-[4-[[5-(difluoromethyl)-2-pyridinyl]oxy]-
phenoxy]propanoic acid ("flazasulfon"), (+/-)-2-[4-(6-chloro-2-quinoxalinyloxy)-
phenoxy]propanoic acid ("quizalofop"), and (+/-)-2-[(2,4-
dichlorophenoxy)phenoxy]propanoic acid ("diclofop"); benzothiadiazinones such as
5 3-(1-methylethyl)-1H-1,2,3-benzothiadiazin-4(3H)-one-2,2-dioxide ("benazone");
2-chloroacetanilides such as N-(butoxymethyl)-2-chloro-N-(2,6-
diethylphenyl)acetamide ("butachlor"), 2-chloro-N-(2-ethyl-6-methylphenyl)-N-(2-
methoxy-1-methylethyl)acetamide ("metolachlor"), 2-chloro-N-(ethoxymethyl)-N-
(2-ethyl-6-methylphenyl)acetamide ("acetochlor"), and (RS)-2-chloro-N-(2,4-
10 dimethyl-3-thienyl)-N-(2-methoxy-1-methylethyl)acetamide ("dimethenazine");
arene-carboxylic acids such as 3,6-dichloro-2-methoxybenzoic acid ("dicamba");
pyridyl-oxyacetic acids such as [(4-amino-3,5-dichloro-6-fluoro-2-
pyridinyl)oxy]acetic acid ("fluroxypyr"); aryl triazolinones such as 1H-1,2,4-triazol-
1-carboxamide ("amicarbazone"), 1,2,4-triazolo[4,3-a]pyridine-3(2H)-one
15 ("azafenidin"), N-(2,4-dichloro-5-[4-(difluoromethyl)-4,5-dihydro-3-methyl-5-oxo-
1H-1,2,4-triazol-1-yl]phenyl)methanesulfonamide ("sulfentrazone") and ethyl α,2-
dichloro-5-[4-(difluoromethyl)-4,5-dihydro-3-methyl-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-1-yl]-
4-fluorobenzenepropanoate ("carfentrazone-ethyl"); isoxazolidinones such as 2[(2-
chlorophenyl)methyl]-4,4-dimethyl-3-isoxazolinone ("olomazone"); and other
20 herbicides..

When the active insecticidal compounds of the present invention are used in
combination with one or more additional compounds, e.g., with other pesticides
such as other insecticides, the other insecticides include, for example:
organophosphate insecticides, such as chlorpyrifos, diazinon, dimethoate, malathion,
25 parathion-methyl, and terbufos; pyrethroid insecticides, such as fenvalerate,
deltamethrin, lambda-cyhalothrin, cyfluthrin, flucythrinate, cypermethrin, alpha-
cypermethrin, beta-cypermethrin, zeta-cypermethrin, bifenthrin, resmethrin,
cyhalothrin, etofenprox, esfenvalerate, tralomethrin, tefluthrin, cycloprothrin,
betacyfluthrin, and acrinathrin; carbamate insecticides, such as aldicarb, carbaryl,
30 carbosulfen, and methomyl; organochlorine insecticides, such as endosulfan, endrin,
heptachlor, and lindane; benzoylurea insecticides, such as diflubenzuron, triflumuron,
icflubenzuron, chlorfлуазuron, flucyclohexuron, hexaflumuron, flufenoxuron, and

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

When the active insecticidal compounds of the present invention are used in combination with one or more additional compounds, e.g., with other pesticides
 5 such as fungicides, the fungicides include, for example: benzimidazole fungicides, such as benomyl, carbendazim, thiahenazole, and thiophanate-methyl; 1,2,4-triazole fungicides, such as epoxiconazole, cyproconazole, flusilazole, flutriafol, propiconazole, tebuconazole, tridemefon, and triadimenol; substituted amide fungicides, such as metaxyl, oxadixyl, procymidone, and vinclozolin;
 10 organophosphorus fungicides, such as fosetyl, iprobenfos, pyrazophos, edifenphos, and lolotefos-methyl; morpholine fungicides, such as fenpropimorph, trilemorph, and dodomorph; other systemic fungicides, such as fenarimol, imazalil, prochloraz, tricyclazole, and triforine; dithiocarbamate fungicides, such as mancozeb, maneb, propineb, zineb, and ziram; non-systemic fungicides, such as chlorothalonil,
 15 dichlofluanid, dithianon, and iprodione, captan, dinocap, dodone, fluazinam, glazoline, PCNB, penicureon, quintozene, tricylamide, and validamycin; inorganic fungicides, such as copper and sulphur products, and other fungicides.

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

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

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

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

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

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

Example 1

This example illustrates one protocol for the preparation of [(6-chloro(3-pyridyl))methyl][2-(2-chloro-3-nitropyrrolyl)ethyl][4-methoxyphenyl)methyl]amine (Compound 188)

Step A Synthesis of 2-([(6-chloro-3-pyridyl)methyl]amino)ethan-1-ol as an intermediate

A mixture of 20 grams (0.142 mole) of (6-chloro-3-pyridyl)formaldehyde and 31.3 grams (0.284 mole) of magnesium sulfate in 800 mL of 1,2-dichloroethane was stirred until 13.0 grams (0.213 mole) of 2-aminoethan-1-ol was added. Upon completion of addition, the reaction mixture was stirred for six hours, and 45.1 grams (0.213 mole) of sodium triacetoxyborohydride was added. Following the addition, the reaction mixture was stirred for about 72 hours, and then it was diluted with 250 mL of an aqueous solution comprised of 125 mL of an aqueous solution

saturated with sodium chloride and 125 mL of water. The organic layer was separated and the aqueous layer was washed with ten 100 mL portions of 25% isopropanol in methylene chloride. The combined washes were dried with sodium sulfate and concentrated under reduced pressure to a residue. The residue was purified with column chromatography on silica gel. Elution was accomplished using mixtures of 5% methanol and 20% methanol in methylene chloride as eluants. The appropriate fractions were combined and concentrated under reduced pressure, yielding 9.8 grams of the subject compound. The NMR spectrum was consistent with the proposed structure.

10

Step B Synthesis of 2-[[[6-chloro(3-pyridyl)methyl]](4-methoxyphenyl)methyl]amino}ethan-1-ol as an intermediate

This compound was prepared in a manner analogous to that of Step A of Example 1, using 4.9 grams (0.026 mole) of 2-[[[6-chloro-3-pyridyl)methyl]amino}ethan-1-ol, 3.6 grams (0.026 mole) of 4-methoxybenzaldehyde, 8.3 grams (0.039 mole) of sodium triacetoxyborohydride and 5.8 grams (0.052 mole) of magnesium sulfate in 200 mL of 1,2-dichloroethane. The crude product was purified with column chromatography on silica gel. Elution was accomplished using 100% methylene chloride and 100% diethyl ether as eluants. The appropriate fractions were combined and concentrated under reduced pressure, yielding 9.3 grams of the subject compound. The NMR spectrum was consistent with the proposed structure.

20

Step C Synthesis of [[(6-chloro(3-pyridyl)methyl)](2-chloromethyl)](4-methoxyphenyl)methyl]amine as an intermediate

A solution of 6.8 grams (0.022 mole) of 2-[[[6-chloro(3-pyridyl)methyl]](4-methoxyphenyl)methyl]amino}ethan-1-ol in 200 mL of chloroform was stirred and a solution of 2.9 grams (0.024 mole) of thionyl chloride in 50 mL of chloroform was added dropwise. Upon completion of addition, the reaction mixture was stirred at ambient temperature during one hour, and then it was warmed to reflux where it stirred for 2.5 hours. After this time the reaction mixture was cooled to room temperature and was slowly poured into a solution of 100 mL of aqueous 5% sodium carbonate. The organic layer was separated and dried with sodium sulfate, filtered, and the filtrate was concentrated under reduced pressure to a residue. The residue was purified with column chromatography on silica gel. Elution was

30

accomplished using 2% diethyl ether in methylene chloride as an eluant. The appropriate fractions were combined and concentrated under reduced pressure, yielding 6.4 grams of the subject compound. The NMR spectrum was consistent with the proposed structure.

5

Step D Synthesis of ethyl 5-chloro-4-nitropyrrole-2-carboxylate as an intermediate

A stirred solution of 5.0 grams (0.0272 mole) of ethyl 4-nitropyrrole-2-carboxylate (commercially available) and 5.5 grams (0.0408 mole) of sulfuric chloride in 150 mL of acetic acid was warmed to 80 °C, where it was maintained during a 3.5-hour period. After this time the reaction mixture was allowed to cool to ambient temperature as it stirred during an 18-hour period. The reaction mixture was concentrated under reduced pressure to a residue, and the residue was stirred with 250 mL of ethyl acetate and 100 mL of water. The organic layer was separated and washed with 150 mL of a solution of 75 mL of water and 75 mL of an aqueous solution saturated with sodium bicarbonate. The organic layer was dried with sodium sulfate, filtered, and the filtrate was concentrated under reduced pressure to a residue. The residue was purified with column chromatography on silica gel. Elution was accomplished using mixtures of 15% to 20% diethyl ether in hexane as eluants. The appropriate fractions were combined and concentrated under reduced pressure, yielding 2.1 grams of the subject compound. The NMR spectrum was consistent with the proposed structure.

Step E Synthesis of 5-chloro-4-nitropyrrole-2-carboxylic acid as an intermediate

A stirred solution of 0.40 gram (0.0018 mole) of ethyl 5-chloro-4-nitropyrrole-2-carboxylate and 10 mL (excess) of an aqueous solution of 10% sodium hydroxide in 25 mL of methanol was warmed to 80 °C where it was maintained during a 1.5-hour period. After this time the reaction mixture was cooled and the methanol was removed under reduced pressure. The concentrate was diluted with 50 mL of water and 50 mL of ethyl acetate, and acidified to a pH of about 2.0. The organic layer was separated, dried with sodium sulfate, filtered, and the filtrate was concentrated under reduced pressure to a residue. The yield of the

subject compound was 0.34 gram. The NMR spectrum was consistent with the proposed structure.

Step F Synthesis of 2-chloro-3-nitropyrrrole as an intermediate

5 A stirred solution of 0.34 gram (0.0018 mole) of 5-chloro-4-nitropyrrrole-2-carboxylic acid in about 5 mL of ethylene glycol was heated to 190 °C where it was maintained during a one-hour period. After this time the reaction mixture was cooled and diluted with 20 mL of water and 25 mL of ethyl acetate. The organic layer was separated and washed with 25 mL of a solution of 12.5 mL of water and
10 12.5 mL of an aqueous solution saturated with sodium bicarbonate. The organic layer was then dried with sodium sulfate, filtered, and the filtrate was concentrated under reduced pressure to a residue. The residue was purified with column chromatography on silica gel. Elution was accomplished using diethyl ether as an eluent. The appropriate fractions were combined and concentrated under reduced
15 pressure, yielding 0.21 gram of the subject compound. The NMR spectrum was consistent with the proposed structure.

Step G Synthesis of Compound 188

 A stirred solution of 0.38 gram (0.00115 mole) of [(6-chloro(3-
20 pyridyl))methyl] (2-chloroethyl) [(4-methoxyphenyl)methyl]amine (prepared in Steps A-C of the present Example), 0.15 gram (0.00100 mole) of 2-chloro-3-nitropyrrrole and 0.36 gram (0.00260 mole) of potassium carbonate in 20 mL of DMF was warmed to 80 °C where it stirred for three hours. After this time, the reaction mixture was cooled and concentrated under reduced pressure to a residue. The residue was
25 shaken with 25 mL of water and 25 mL of ethyl acetate. The organic layer was separated and dried with sodium sulfate. The mixture was filtered, the filtrate was absorbed onto silica gel and subjected to column chromatography. Elution was accomplished using methylene chloride as an eluant. The appropriate fractions were combined and concentrated under reduced pressure, yielding 0.20 gram of
30 Compound 188. The NMR spectrum was consistent with the proposed structure.

Example 2

This example illustrates one protocol for the preparation of 2-[[[(6-chloro(3-pyridyl))methyl][2-(2-ethylthio-3-nitropyrryl)ethyl]amino]ethanenitrile

(Compound 1)

Step A Synthesis of 2-[[[6-chloro(3-pyridyl)methyl](2-hydroxyethylamino)-ethanenitrile as an intermediate

5 A solution of 7.5 grams (0.0402 mole) of 2-[[[6-chloro-3-pyridyl)methyl]amino]ethan-1-ol (prepared in Step A of Example 1) in 100 mL of acetonitrile was stirred and 13.0 grams (0.1000 mole) of ethyldiisopropylamine was added, followed by 7.4 grams (0.0442 mole) of iodoacetoneitrile. Upon completion of addition the reaction mixture was warmed to 80 °C where it was maintained for a
10 six-hour period. After this time the reaction mixture was allowed to cool to ambient temperature as it stirred during an 18-hour period. The reaction mixture was then concentrated under reduced pressure to a residue. The residue was dissolved in methylene chloride and washed with one 50 mL portion of aqueous 5% sodium carbonate and with one portion of water. The organic layer was dried with sodium
15 sulfate, filtered, and the filtrate was concentrated under reduced pressure to a residue. The residue was purified with column chromatography on silica gel. Elution was accomplished using 1% and 2% mixtures of methanol in methylene chloride as eluants. The appropriate fractions were combined and concentrated under reduced pressure, yielding 6.9 grams of the subject compound. The NMR
20 spectrum was consistent with the proposed structure.

Step B Synthesis of 2-[[[6-chloro(3-pyridyl)methyl](2-chloroethylamino)-ethanenitrile as an intermediate

This compound was prepared in a manner analogous to that set forth in Step
25 C of Example 1, using 5.7 grams (0.0255 mole) of 2-[[[6-chloro(3-pyridyl)methyl](2-hydroxyethylamino)-ethanenitrile 3.2 grams (0.0268 mole) of thionyl chloride and one drop (catalyst) of pyridine in 50 mL of chloroform. The yield of the subject compound was 6.0 grams. The NMR spectrum was consistent with the proposed structure.

30

Step C Synthesis of 2-ethylthio-3-nitropyrrole as an intermediate

Using a microwave chemical reactor (CEM Explorer Microwave System manufactured by CEM Corporation, 3100 Smith Farm Road, Matthews NC, 28106-0206), 0.1 gram (0.70 millimole) of 2-chloro-3-nitropyrrole (prepared in Steps D-E
35 of Example 1), 0.5 mL (excess) of ethylmercaptan and 0.2 mL of

ethylisopropylamine (excess) in 5 mL of acetonitrile were placed in an appropriate 10 mL vial. The vial was sealed and placed in the reaction chamber of the microwave chemical reactor. At 150 watts of power, the microwave reactor was brought to 100 °C during a five-minute period, where it was maintained for a 30-minute period. In a like manner the reactor was brought to 150 °C where it was maintained for a 30-minute period, and finally to 175 °C where it was maintained for a 30-minute period, after which time the reaction was considered to be complete. Upon completion of the reaction the microwave reactor was cooled, and the vial containing the reaction mixture was removed from the reactor and absorbed onto silica gel. The silica gel-reaction mixture combination was then subjected to column chromatography. Elution was accomplished using 33% diethyl ether in hexane. The appropriate fractions were combined and concentrated under reduced pressure, yielding 0.03 gram of the subject compound. The NMR spectrum was consistent with the proposed structure. The reaction was repeated.

15

Step D Synthesis of Compound 1

This compound was prepared in a manner analogous to that set forth in Step G of Example 1, using 0.17 gram (0.0007 mole) of 2-(((6-chloro(3-pyridyl)methyl)(2-chloroethylamino)ethanenitrile (prepared in Steps A and B of the present Example), 0.10 gram (0.00064 mole) of 2-ethylthio-3-nitropyrrole and 0.22 gram (0.0016 mole) of potassium carbonate in about 15 mL of DMF. The crude product was purified with column chromatography on silica gel. Elution was accomplished using 50% hexane in diethyl ether and 100% diethyl ether as eluents. The appropriate fractions were combined and concentrated under reduced pressure, yielding 0.10 gram of Compound 1. The NMR spectrum was consistent with the proposed structure.

25

Example 3

This example illustrates one protocol for the preparation of 2-[2-(dimethylamino)-3-nitropyrrolyl]ethyl]((6-chloro(3-pyridyl)methyl)((4-chlorophenyl)methyl)amine (Compound 214)

30

Step A Synthesis of 2-(((6-chloro(3-pyridyl)methyl)((4-chlorophenyl)methyl)amino)ethan-1-ol as an intermediate

This compound was prepared in a manner analogous to that set forth in Step A of Example 1, using 5.0 grams (0.0268 mole) of 2-[[[6-chloro-3-pyridyl)methyl]amino]ethan-1-ol (prepared in Step A of Example 1), 3.8 grams (0.0268 mole) of 4-chlorobenzaldehyde, 8.5 grams (0.040 mole) of sodium triacetoxyborohydride and 6.5 grams (0.053 mole) of magnesium sulfate in 100 mL of 1,2-dichloroethane. The crude product was purified with column chromatography on silica gel. Elution was accomplished using 2% methanol in methylene chloride as an eluant. The appropriate fractions were combined and concentrated under reduced pressure, yielding 7.9 grams of the subject compound. The NMR spectrum was consistent with the proposed structure.

Step B Synthesis of [[(6-chloro(3-pyridyl)methyl)[(2-chloroethyl)][(4-chlorophenyl)methyl]amine as an intermediate

This compound was prepared in a manner analogous to that set forth in Step C of Example 1, using 6.0 grams (0.0193 mole) of 2-[[[6-chloro(3-pyridyl)methyl][(4-chlorophenyl)methyl]amino]ethan-1-ol, 2.4 grams (0.0203 mole) of thionyl chloride and four drops (catalyst) of pyridine in 75 mL of chloroform. The crude product was purified with column chromatography on silica gel. Elution was accomplished using 15% ethyl acetate in hexane then 30% ethyl acetate in hexane as eluants. The appropriate fractions were combined and concentrated under reduced pressure, yielding 5.7 grams of the subject compound. The NMR spectrum was consistent with the proposed structure.

Step C Synthesis of dimethyl(3-nitropyrrol-2-yl)amine as an intermediate
This compound was prepared in a manner analogous to that set forth in Step C of Example 2, using 0.65 gram (0.0045 mole) of 2-chloro-3-nitropyrrole (prepared in Steps D-F of Example 1) and 5.0 mL (excess) of dimethylamine. The microwave chemical reactor was maintained at 100 °C during a 45-minute period, after which time the reaction was considered to be complete. The crude product was purified with column chromatography on silica gel. Elution was accomplished using 25% hexane in diethyl ether, then 100% diethyl ether as eluants. The appropriate fractions were combined and concentrated under reduced pressure, yielding 0.2 gram of the subject compound. The NMR spectrum was consistent with the proposed structure.

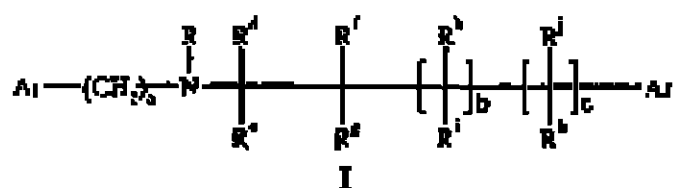
Step D Synthesis of Compound 214

This compound was prepared in a manner analogous to that set forth in Step G of Example 1, using 0.47 gram (0.0014 mole) of [(6-chloro(3-pyridyl)methyl)](2-chloroethyl)[(4-chlorophenyl)methyl]amine (prepared in Steps A and B of the present Example), 0.2 gram (0.0013 mole) of dimethyl(3-nitropyrrol-2-yl)amine and 0.45 gram (0.0032 mole) of potassium carbonate in 20 mL of DMF. The crude product was purified with column chromatography on silica gel. Elution was accomplished using 50% hexane in diethyl as an eluant. The appropriate fractions were combined and concentrated under reduced pressure, yielding 0.05 gram of Compound 214. The NMR spectrum was consistent with the proposed structure.

It is well known to one of ordinary skill in the art that compounds like the compounds of formula I of the present invention can contain optically active and racemic forms. It is also well known in the art that compounds like the compounds of formula I may contain stereoisomeric forms, tautomeric forms and/or exhibit polymorphism. It is to be understood that the present invention encompasses any racemic, optically active, polymorphic, tautomeric, or stereoisomeric form, or mixtures thereof. It should be noted that it is well known in the art how to prepare optically active forms, for example by resolution of a racemic mixture, or by synthesis from optically active intermediates.

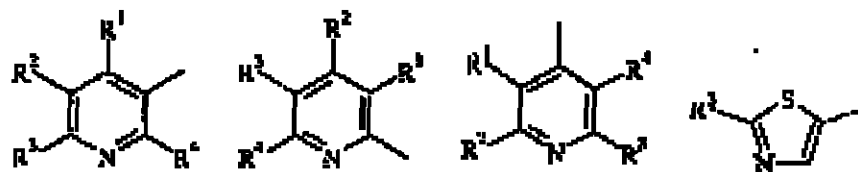
The following table sets forth some additional examples of compounds of formula I useful in the present invention:

Table I
Insecticidal N,N-Di(heteroarylalkyl)amine Derivatives



wherein

Ar is selected from





A
pyrid-3-yl,

A1
pyrid-2-yl,

A2
pyrid-4-yl,

B
1,3-thiazol-5-yl,

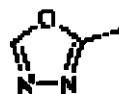
C
1-methylimidazol-4-yl,



D
1,3-oxazol-5-yl,



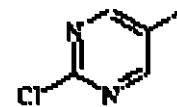
E
1,2,3-thiadiazol-5-yl,



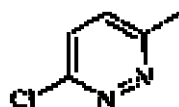
F
1,3,4-oxadiazol-2-yl,



G
pyridazin-4-yl,



H
2-chloropyrimidin-5-yl,



J
6-chloropyridazin-3-yl,
and



K
2-chloropyrazin-5-yl,

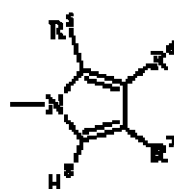


L
3-methylisoxazol-5-yl,
and

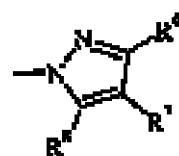


M
oxolan-3-yl;

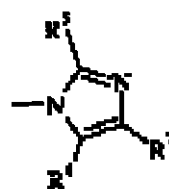
Ar^1 is selected from



N
pyrrole-1-yl,

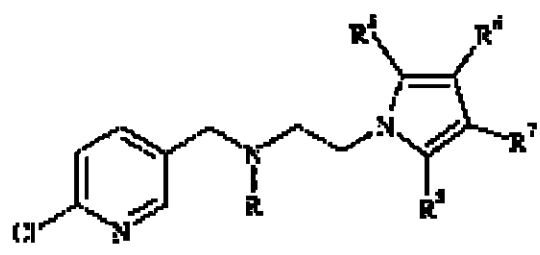


O
pyrazol-1-yl,



P
imidazol-1-yl;

5 where Ar is A; Ar^1 is N; a is 1; b and c are 0; R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} and R^{11} are hydrogen, R^3 is chlorine;



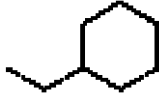
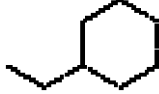
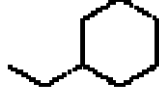
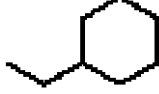
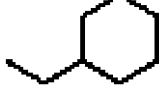
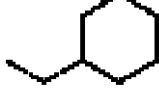
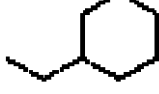
I-1

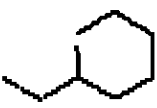
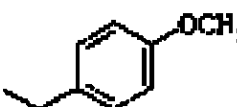
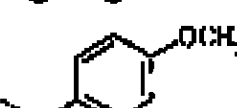
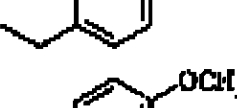
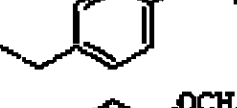
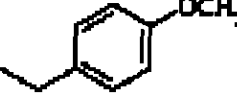
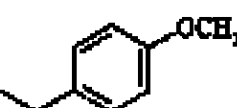
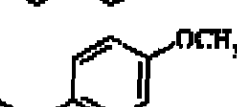
Cmpd. No.	R	R ³	R ⁵	R ⁷	R ⁸
1	CH ₂ CN	H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
2	CH ₂ CN	H	H	NO ₂	SCH ₃
3	CH ₂ CN	H	H	NO ₂	NHCH ₃
4	CH ₂ CN	H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
5	CH ₂ CN	H	H	NO ₂	OCH ₃
6	CH ₂ CN	H	H	NO ₂	OC ₂ H ₅
7	CH ₂ CN	H	H	NO ₂	NO ₂
8	CH ₂ CN	H	H	NO ₂	Cl
9	CH ₂ CN	H	H	NO ₂	F
10	CH ₂ CN	H	H	NO ₂	Br
11	CH ₂ CN	H	H	CN	SC ₂ H ₅
12	CH ₂ CN	H	H	CN	SCH ₃
13	CH ₂ CN	H	H	CN	NHCH ₃
14	CH ₂ CN	H	H	CN	N(CH ₃) ₂
15	CH ₂ CN	H	H	CN	OCH ₃
16	CH ₂ CN	H	H	CN	OC ₂ H ₅
17	CH ₂ CN	H	H	CN	NO ₂
18	CH ₂ CN	H	H	CN	Cl
19	CH ₂ CN	H	H	CN	F
20	CH ₂ CN	H	H	CN	Br
21	CH ₂ CN	H	H	CF ₃	SC ₂ H ₅
22	CH ₂ CN	H	H	CF ₃	SCH ₃
23	CH ₂ CN	H	H	CF ₃	NHCH ₃
24	CH ₂ CN	H	H	CF ₃	N(CH ₃) ₂
25	CH ₂ CN	H	H	CF ₃	OCH ₃
26	CH ₂ CN	H	H	CF ₃	OC ₂ H ₅
27	CH ₂ CN	H	H	CF ₃	NO ₂
28	CH ₂ CN	H	H	CF ₃	Cl
29	CH ₂ CN	H	H	CF ₃	F
30	CH ₂ CN	H	H	CF ₃	Br
31	CH ₂ C=CH	H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
32	CH ₂ C=CH	H	H	NO ₂	SCH ₃
33	CH ₂ C=CH	H	H	NO ₂	NHCH ₃
34	CH ₂ C=CH	H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
35	CH ₂ C=CH	H	H	NO ₂	OCH ₃
36	CH ₂ C=CH	H	H	NO ₂	OC ₂ H ₅
37	CH ₂ C=CH	H	H	NO ₂	NO ₂
38	CH ₂ C=CH	H	H	NO ₂	Cl
39	CH ₂ C=CH	H	H	NO ₂	F
40	CH ₂ C=CH	H	H	NO ₂	Br
41	CH ₂ C=CH	H	H	CN	SC ₂ H ₅
42	CH ₂ C=CH	H	H	CN	SCH ₃
43	CH ₂ C=CH	H	H	CN	NHCH ₃
44	CH ₂ C=CH	H	H	CN	N(CH ₃) ₂

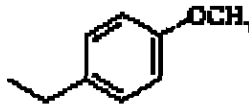
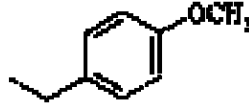
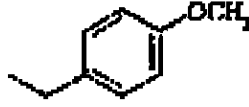
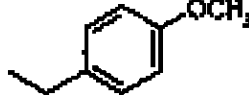
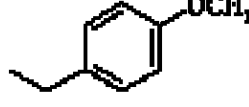
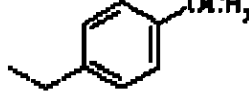
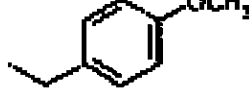
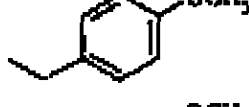
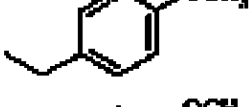
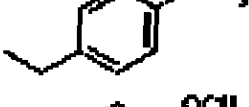
Cmpd. No.	R	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸
43	CH ₂ C=CH	H	H	CN	OCH ₃
46	CH ₂ C=CH	H	H	CN	OC ₂ H ₅
47	CH ₂ C=CH	H	H	CN	NO ₂
48	CH ₂ C=CH	H	H	CN	Cl
49	CH ₂ C=CH	H	H	CN	F
50	CH ₂ C=CH	H	H	CN	Br
51	CH ₂ C=CH	H	H	CF ₃	SC ₂ H ₅
52	CH ₂ C=CH	H	H	CF ₃	SCH ₃
53	CH ₂ C=CH	H	H	CF ₃	NHCH ₃
54	CH ₂ C=CH	H	H	CF ₃	N(CH ₃) ₂
55	CH ₂ C=CH	H	H	CF ₃	OCH ₃
56	CH ₂ C=CH	H	H	CF ₃	OC ₂ H ₅
57	CH ₂ C=CH	H	H	CF ₃	NO ₂
58	CH ₂ C=CH	H	H	CF ₃	Cl
59	CH ₂ C=CH	H	H	CF ₃	F
60	CH ₂ C=CH	H	H	CF ₃	Br
61	CH ₂ C=CH ₂	H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
62	CH ₂ C=CH ₂	H	H	NO ₂	SCH ₃
63	CH ₂ C=CH ₂	H	H	NO ₂	NHCH ₃
64	CH ₂ C=CH ₂	H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
65	CH ₂ C=CH ₂	H	H	NO ₂	OCH ₃
66	CH ₂ C=CH ₂	H	H	NO ₂	OC ₂ H ₅
67	CH ₂ C=CH ₂	H	H	NO ₂	NO ₂
68	CH ₂ C=CH ₂	H	H	NO ₂	Cl
69	CH ₂ C=CH ₂	H	H	NO ₂	F
70	CH ₂ C=CH ₂	H	H	NO ₂	Br
71	CH ₂ C=CH ₂	H	H	CN	SC ₂ H ₅
72	CH ₂ C=CH ₂	H	H	CN	SCH ₃
73	CH ₂ C=CH ₂	H	H	CN	NHCH ₃
74	CH ₂ C=CH ₂	H	H	CN	N(CH ₃) ₂
75	CH ₂ C=CH ₂	H	H	CN	OCH ₃
76	CH ₂ C=CH ₂	H	H	CN	OC ₂ H ₅
77	CH ₂ C=CH ₂	H	H	CN	NO ₂
78	CH ₂ C=CH ₂	H	H	CN	Cl
79	CH ₂ C=CH ₂	H	H	CN	F
80	CH ₂ C=CH ₂	H	H	CN	Br
81	CH ₂ C=CH ₂	H	H	CF ₃	SC ₂ H ₅
82	CH ₂ C=CH ₂	H	H	CF ₃	SCH ₃
83	CH ₂ C=CH ₂	H	H	CF ₃	NHCH ₃
84	CH ₂ C=CH ₂	H	H	CF ₃	N(CH ₃) ₂
85	CH ₂ C=CH ₂	H	H	CF ₃	OCH ₃
86	CH ₂ C=CH ₂	H	H	CF ₃	OC ₂ H ₅
87	CH ₂ C=CH ₂	H	H	CF ₃	NO ₂
88	CH ₂ C=CH ₂	H	H	CF ₃	Cl
89	CH ₂ C=CH ₂	H	H	CF ₃	F
90	CH ₂ C=CH ₂	H	H	CF ₃	Br
91	CH ₂ C(CH ₃) ₃	H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
92	CH ₂ C(CH ₃) ₃	H	H	NO ₂	SCH ₃
93	CH ₂ C(CH ₃) ₃	H	H	NO ₂	NHCH ₃
94	CH ₂ C(CH ₃) ₃	H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
95	CH ₂ C(CH ₃) ₃	H	H	NO ₂	OCH ₃
96	CH ₂ C(CH ₃) ₃	H	H	NO ₂	OC ₂ H ₅
97	CH ₂ C(CH ₃) ₃	H	H	NO ₂	NO ₂
98	CH ₂ C(CH ₃) ₃	H	H	NO ₂	Cl
99	CH ₂ C(CH ₃) ₃	H	H	NO ₂	F

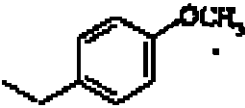
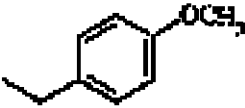
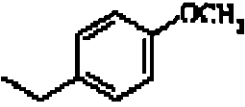
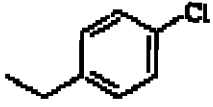
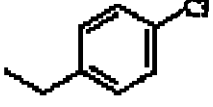
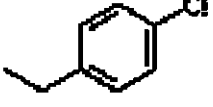
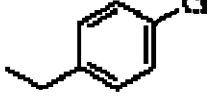
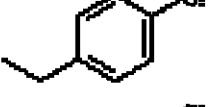
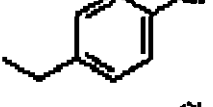
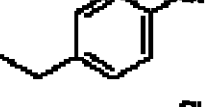
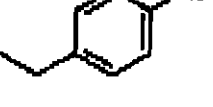
Compd. No.	R	R ³	R ⁴	R ⁷	R ⁸
100	CH ₂ O(CH ₂) ₃	H	H	NO ₂	Br
101	CH ₂ O(CH ₂) ₃	H	H	CN	SC ₂ H ₅
102	CH ₂ O(CH ₂) ₃	H	H	CN	SCH ₃
103	CH ₂ O(CH ₂) ₃	H	H	CN	NHCH ₃
104	CH ₂ O(CH ₂) ₃	H	H	CN	N(CH ₃) ₂
105	CH ₂ O(CH ₂) ₃	H	H	CN	OCH ₃
106	CH ₂ O(CH ₂) ₃	H	H	CN	OC ₂ H ₅
107	CH ₂ O(CH ₂) ₃	H	H	CN	NO ₂
108	CH ₂ O(CH ₂) ₃	H	H	CN	Cl
109	CH ₂ O(CH ₂) ₃	H	H	CN	F
110	CH ₂ O(CH ₂) ₃	H	H	CN	Br
111	CH ₂ O(CH ₂) ₃	H	H	CF ₃	SC ₂ H ₅
112	CH ₂ O(CH ₂) ₃	H	H	CF ₃	SCH ₃
113	CH ₂ O(CH ₂) ₃	H	H	CF ₃	NHCH ₃
114	CH ₂ O(CH ₂) ₃	H	H	CF ₃	N(CH ₃) ₂
115	CH ₂ O(CH ₂) ₃	H	H	CF ₃	OCH ₃
116	CH ₂ O(CH ₂) ₃	H	H	CF ₃	OC ₂ H ₅
117	CH ₂ O(CH ₂) ₃	H	H	CF ₃	NO ₂
118	CH ₂ O(CH ₂) ₃	H	H	CF ₃	Cl
119	CH ₂ O(CH ₂) ₃	H	H	CF ₃	F
120	CH ₂ O(CH ₂) ₃	H	H	CF ₃	Br
121	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
122	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	SCH ₃
123	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	NHCH ₃
124	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
125	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	OCH ₃
126	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	OC ₂ H ₅
127	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	NO ₂
128	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	Cl
129	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	F
130	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	Br
131	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	CN	SC ₂ H ₅
132	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	CN	SCH ₃
133	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	CN	NHCH ₃
134	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	CN	N(CH ₃) ₂
135	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	CN	OCH ₃
136	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	CN	OC ₂ H ₅
137	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	CN	NO ₂
138	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	CN	Cl
139	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	CN	F
140	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	CN	Br
141	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	CF ₃	SC ₂ H ₅
142	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	CF ₃	SCH ₃
143	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	CF ₃	NHCH ₃
144	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	CF ₃	N(CH ₃) ₂
145	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	CF ₃	OCH ₃
146	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	CF ₃	OC ₂ H ₅
147	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	CF ₃	NO ₂
148	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	CF ₃	Cl
149	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	CF ₃	F
150	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	Cl ₂	Br
151		H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅

Compd. No.	R	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸
152		H	H	NO ₂	SCH ₃
153		H	H	NO ₂	NHCH ₃
154		H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
155		H	H	NO ₂	OCH ₃
156		H	H	NO ₂	OC ₂ H ₅
157		H	H	NO ₂	NO ₂
158		H	H	NO ₂	Cl
159		H	H	NO ₂	F
160		H	H	NO ₂	Br
161		H	H	CN	SC ₂ H ₅
162		H	H	CN	SCH ₃
163		H	H	CN	NHCH ₃
164		H	H	CN	N(CH ₃) ₂
165		H	H	CN	OCH ₃

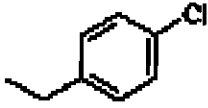
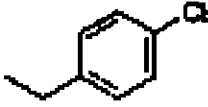
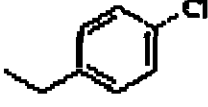
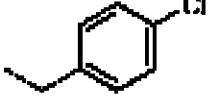
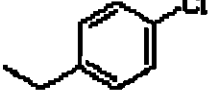
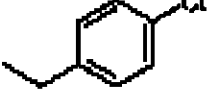
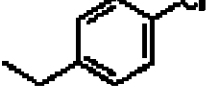
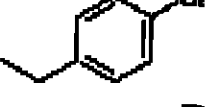
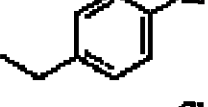
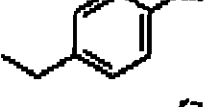
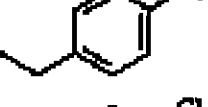
Compd. No.	R	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸
166		H	H	CN	OC ₂ H ₅
167		H	H	CN	NO ₂
168		H	H	CN	Cl
169		H	H	CN	F
170		H	H	CN	Br
171		H	H	CF ₃	SC ₂ H ₅
172		H	H	CF ₃	SCH ₃
173		H	H	CF ₃	NHCH ₃
174		H	H	CF ₃	N(CH ₃) ₂
175		H	H	CF ₃	OCH ₃
176		H	H	CF ₃	OC ₂ H ₅
177		H	H	CF ₃	NO ₂
178		H	H	CF ₃	Cl
179		H	H	CF ₃	F

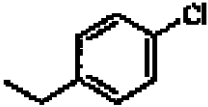
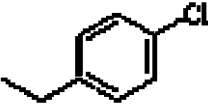
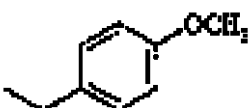
Compd. No.	R	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸
180		H	H	CF ₃	Br
181		H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
182		H	H	NO ₂	SCH ₃
183		H	H	NO ₂	NHCH ₃
184		H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
185		H	H	NO ₂	OCH ₃
186		H	H	NO ₂	OC ₂ H ₅
187		H	H	NO ₂	NO ₂
188		H	H	NO ₂	Cl
189		H	H	NO ₂	F
190		H	H	NO ₂	Br
191		H	H	CN	SC ₂ H ₅
192		H	H	CN	SCH ₃
193		H	H	CN	NHCH ₃

Compd. No.	R	R ²	R ⁶	R ⁷	R ⁸
194		H	H	CN	N(CH ₃) ₂
195		H	H	CN	OCH ₃
196		H	H	CN	OC ₂ H ₅
197		H	H	CN	NO ₂
198		H	H	CN	Cl
199		H	H	CN	F
200		H	H	CN	Br
201		H	H	CF ₃	SO ₂ H ₂
202		H	H	CF ₃	SOCH ₃
203		H	H	CH ₃	NHCH ₃
204		H	H	CF ₃	N(CH ₃) ₃
205		H	H	CF ₃	OCH ₃
206		H	H	CF ₃	OC ₂ H ₅
207		H	H	CF ₃	NO ₂

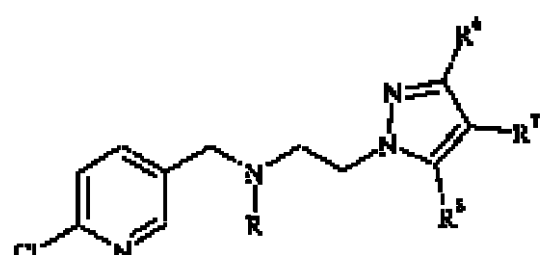
Cmpd. No.	R	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸
208		H	H	CF ₃	Cl
209		H	H	CF ₃	F
210		H	H	CF ₃	Br
211		H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
212		H	H	NO ₂	SC ₃ H ₇
213		H	H	NO ₂	NHCH ₃
214		H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
215		H	H	NO ₂	OCH ₃
216		H	H	NO ₂	OC ₂ H ₅
217		H	H	NO ₂	NO ₂
218		H	H	NO ₂	Cl
219		H	H	NO ₂	F
220		H	H	NO ₂	Br
221		H	H	CN	SC ₂ H ₅

51

Compd. No.	R	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸
222		H	H	CN	SCH ₃
223		H	H	CN	NHCH ₃
224		H	H	CN	N(CH ₃) ₂
225		H	H	CN	OCH ₃
226		H	H	CN	OC ₂ H ₅
227		H	H	CN	NO ₂
228		H	H	CN	Cl
229		H	H	CN	F
230		H	H	CN	Br
231		H	H	CF ₃	SC ₂ H ₅
232		H	H	CF ₃	SCH ₃
233		H	H	CF ₃	NHCH ₃
234		H	H	CF ₃	N(CH ₃) ₂
235		H	H	CF ₃	OCH ₃

Compd. No.	R	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸
236		H	H	CF ₃	OC ₂ H ₅
237		H	H	CF ₃	NO ₂
238		H	H	CF ₃	Cl
239		H	H	CF ₃	F
240		H	H	CF ₃	Br
241	C ₂ H ₅	CH ₃	H	NO ₂	SCH ₃
242		CH ₃	H	NO ₂	SCH ₃
243		CO ₂ CH ₃	H	NO ₂	Cl
244	CH ₃	H	H	NO ₂	Cl
245	CH ₃	H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
246	CH ₂ CN	CH ₃	H	NO ₂	Cl
247	CH ₂ C=CH	CH ₃	H	NO ₂	Cl
248	CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	Cl
249		H	H	NO ₂	Cl
250	C ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OCH ₃	H	H	NO ₂	Cl
251		H	H	NO ₂	SO ₂ H ₂
252		H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
253	C ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OCH ₃	H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
254	CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
255	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	H	H	NO ₂	Cl

where Ar is A; Ar¹ is O a is 1; b and c are 0; R^d, R^e, R^f, R^g, R^h, Rⁱ and R^j are hydrogen and R^k is chlorine;

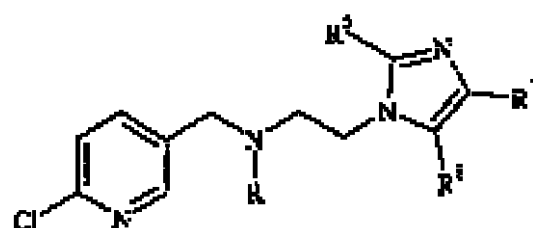


I-2

Cmpd. No.	R	R ⁶	R ⁷	R ⁸
256		Br	NO ₂	Br
257	CH ₂ CN	Br	NO ₂	Br
258	CH ₂ C=CH	Br	NO ₂	Br
259	CH ₂ C(CH ₃) ₂	Br	NO ₂	Br
260	CH ₃	Br	NO ₂	Br
261	CH ₂ CN	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
262	CH ₂ CN	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
263	CH ₂ CN	H	NO ₂	OCH ₃
264	CH ₂ CN	H	NO ₂	Cl
265	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
266	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
267	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	OCH ₃
268	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	Cl
269	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
270	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
271	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	OCH ₃
272	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	Cl
273		H	NO ₂	SC ₂ H ₅
274		H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
275		H	NO ₂	OCH ₃
276		H	NO ₂	Cl

5

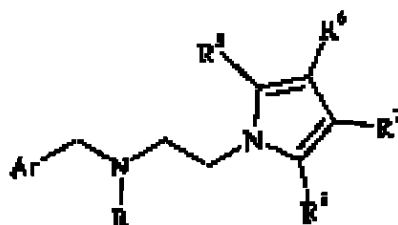
where Ar is A; Ar¹ is P; a is 1; b and c are 0; R^d, R^e, R^f, R^g, R^h, Rⁱ and R^j are hydrogen and R^j is chlorine



1-3

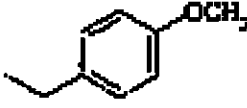
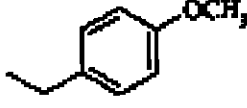
Compd. No.	R	R ³	R ⁴	R ⁵
277		H	NO ₂	NO ₂
278		H	Cl	NO ₂
279		H	NO ₂	Cl
280	CH ₃	H	Cl	NO ₂
281	CH ₃	H	NO ₂	Cl
282	CH ₂ C≡CH	H	NO ₂	NO ₂
283	CH ₂ C≡CH	H	Cl	NO ₂
284	CH ₂ CN	H	NO ₂	NO ₂
285	CH ₂ CN	H	Cl	NO ₂
286	CH ₂ CN	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
287	CH ₂ CN	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
288	CH ₂ CN	H	NO ₂	OCH ₃
289	CH ₂ CN	H	NO ₂	Cl
290	CH ₂ C≡CH	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
291	CH ₂ C≡CH	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
292	CH ₂ C≡CH	H	NO ₂	OCH ₃
293	CH ₂ C≡CH	H	NO ₂	Cl
294	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
295	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
296	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	OCH ₃
297	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	Cl
298		H	NO ₂	SC ₂ H ₅
299		H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
300		H	NO ₂	OCH ₃
301		H	NO ₂	Cl

where Ar¹ is N; a is 1; b and c are 0; R⁵, R⁶, R⁷ and R⁸ are hydrogen;



I-4

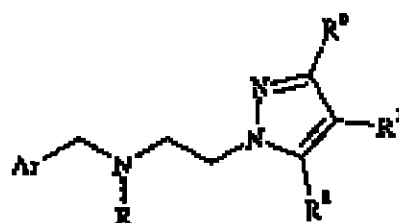
Cmpd. No.	Ar	R	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸
302	M	CH ₂ C(CH ₃) ₃	H	H	NO ₂	Cl
303	M	CH ₂ C(CH ₃) ₃	H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
304	B ⁺	C ₂ H ₄ OCH ₃	H	H	NO ₂	Cl
305	B ⁺		H	H	NO ₂	Cl
306	M	CH ₂ CN	H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
307	M	CH ₂ CN	H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
308	M	CH ₂ CN	H	H	NO ₂	OCH ₃
309	M	CH ₂ CN	H	H	NO ₂	Cl
310	M	CH ₂ C=CH	H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
311	M	CH ₂ C=CH	H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
312	M	CH ₂ C=CH	H	H	NO ₂	OCH ₃
313	M	CH ₂ C=CH	H	H	NO ₂	Cl
314	M	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
315	M	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
316	M	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	OCH ₃
317	M	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	Cl
318	M		H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
319	M		H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
320	M		H	H	NO ₂	OCH ₃
321	M		H	H	NO ₂	Cl
322	B ⁺	CH ₂ CN	H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
323	B ⁺	CH ₂ CN	H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
324	B ⁺	CH ₂ CN	H	H	NO ₂	OCH ₃
325	B ⁺	CH ₂ CN	H	H	NO ₂	Cl
326	B ⁺	CH ₂ C=CH	H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
327	B ⁺	CH ₂ C=CH	H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂

Compd. No.	Ar	R	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸
328	B ⁺	CH ₂ C=CH	H	H	NO ₂	OCH ₃
329	B ⁺	CH ₂ C=CH	H	H	NO ₂	Cl
330	B ⁺	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
331	B ⁺	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
332	B ⁺	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	OCH ₃
333	B ⁺	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	Cl
334	B ⁺		H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
335	B ⁺		H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
336	B ⁺		H	H	NO ₂	OCH ₃
337	B ⁺		H	H	NO ₂	Cl

* R⁵ is Cl

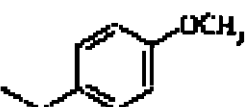
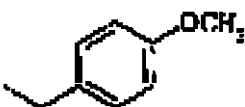
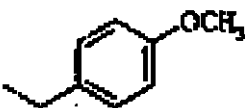
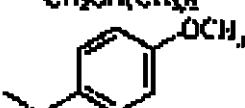
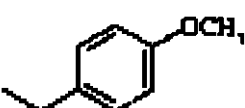
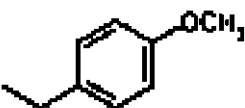
where Ar¹ is O; a is 1; b and c are 0; R^d, R^e, R^f and R^g are hydrogen;

5



1-5

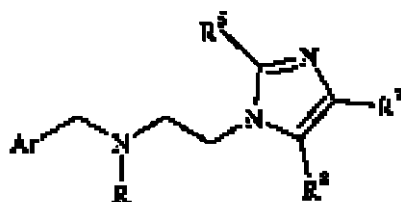
Compd. No.	Ar	R	R ⁶	R ⁷	R ⁸
338	M	CH ₂ CN	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
339	M	CH ₂ CN	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
340	M	CH ₂ CN	H	NO ₂	OCH ₃
341	M	CH ₂ CN	H	NO ₂	Cl
342	M	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
343	M	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
344	M	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	OCH ₃
345	M	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	Cl
346	M	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
347	M	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
348	M	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	OCH ₃
349	M	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	Cl

Compd. No.	Ar	R	R ^d	R ^e	R ^f
350	M		H	NO ₂	SC ₂ H ₅
351	M		H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
352	M		H	NO ₂	OCH ₃
353	M		H	NO ₂	Cl
354	B*	CH ₂ CN	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
355	B*	CH ₂ CN	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
356	B*	CH ₂ CN	H	NO ₂	OCH ₃
357	B*	CH ₂ CN	H	NO ₂	Cl
358	B*	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
359	B*	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
360	B*	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	OCH ₃
361	B*	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	Cl
362	B*	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
363	B*	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
364	B*	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	OCH ₃
365	B*	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	Cl
366	U*		H	NO ₂	SC ₂ H ₅
367	U*		H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
368	H*		H	NO ₂	OCH ₃
369	B*		H	NO ₂	Cl

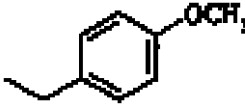
*R¹ is Cl

where Ar¹ is P; a is 1; b and c are 0; R^d, R^e, R^f and R^g are hydrogen:

5



I-6

Compd. No.	Ar	R	R ⁵	R ⁷	R ⁸
370	M	CH ₂ CN	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
371	M	CH ₂ CN	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
372	M	CH ₂ CN	H	NO ₂	OCH ₃
373	M	CH ₂ CN	H	NO ₂	Cl
374	M	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
375	M	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
376	M	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	OCH ₃
377	M	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	Cl
378	M	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
379	M	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
380	M	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	OCH ₃
381	M	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	Cl
382	M		H	NO ₂	SC ₂ H ₅
383	M		H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
384	M		H	NO ₂	OCH ₃
385	M		H	NO ₂	Cl
386	B*	CH ₂ CN	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
387	B*	CH ₂ CN	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
388	B*	CH ₂ CN	H	NO ₂	OCH ₃
389	B*	CH ₂ CN	H	NO ₂	Cl
390	B*	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
391	B*	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
392	B*	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	OCH ₃
393	B*	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	Cl
394	B*	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
395	B*	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
396	B*	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	OCH ₃
397	B*	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	Cl
398	B*		H	NO ₂	SC ₂ H ₅
399	B*		H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
400	B*		H	NO ₂	OCH ₃

Cmpd. No.	Ar	R	R ⁵	R ⁷	R ⁸
401	B ^{aa}		H	NO ₂	Cl

* R² is Cl

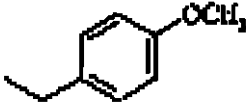
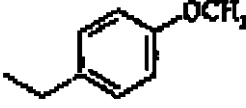
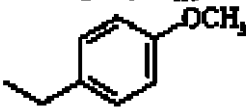
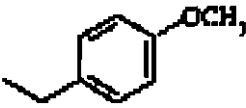
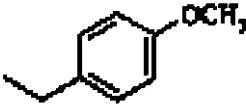
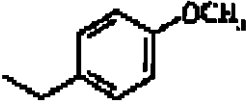
where Ar¹ is N; a and b are 1; c is 0; R^d, R^e, R^f, R^g, R^h and Rⁱ are hydrogen;

5



I-7

Cmpd. No.	Ar	R	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸
402	A ^{aa}	CH ₂ CN	H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
403	A ^{aa}	CH ₂ CN	H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
404	A ^{aa}	CH ₂ CN	H	H	NO ₂	OCH ₃
405	A ^{aa}	CH ₂ CN	H	H	NO ₂	Cl
406	A ^{aa}	CH ₂ C=CH	H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
407	A ^{aa}	CH ₂ C=CH	H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
408	A ^{aa}	CH ₂ C=CH	H	H	NO ₂	OCH ₃
409	A ^{aa}	CH ₂ C=CH	H	H	NO ₂	Cl
410	A ^{aa}	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
411	A ^{aa}	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
412	A ^{aa}	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	OCH ₃
413	A ^{aa}	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	Cl
414	A ^{aa}		H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
415	A ^{aa}		H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
416	A ^{aa}		H	H	NO ₂	OCH ₃
417	A ^{aa}		H	H	NO ₂	Cl
418	A ^{aa}		H	H	NO ₂	Cl
419	A ^{aa}	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	H	H	NO ₂	Cl

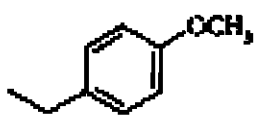
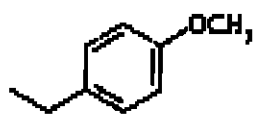
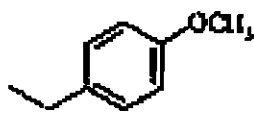
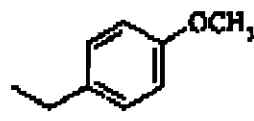
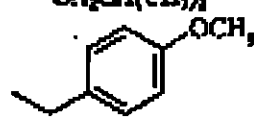
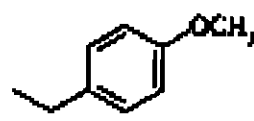
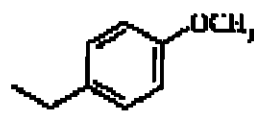
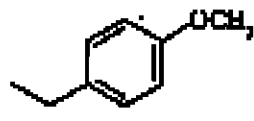
Compd. No.	Ar	R	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸
420	M	CH ₂ CN	H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
421	M	CH ₂ CN	H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
422	M	CH ₂ CN	H	H	NO ₂	OCH ₃
423	M	CH ₂ CN	H	H	NO ₂	Cl
424	M	CH ₂ C=CH	H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
425	M	CH ₂ C=CH	H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
426	M	CH ₂ C=CH	H	H	NO ₂	OCH ₃
427	M	CH ₂ C=CH	H	H	NO ₂	Cl
428	M	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
429	M	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
430	M	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	OCH ₃
431	M	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	Cl
432	M		H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
433	M		H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
434	M		H	H	NO ₂	OCH ₃
435	M		H	H	NO ₂	Cl
436	B*	CH ₂ CN	H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
437	B*	CH ₂ CN	H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
438	B*	CH ₂ CN	H	H	NO ₂	OCH ₃
439	B*	CH ₂ CN	H	H	NO ₂	Cl
440	B*	CH ₂ C=CH	H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
441	B*	CH ₂ C=CH	H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
442	B*	CH ₂ C=CH	H	H	NO ₂	OCH ₃
443	B*	CH ₂ C=CH	H	H	NO ₂	Cl
444	B*	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
445	B*	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
446	B*	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	OCH ₃
447	B*	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	Cl
448	B*		H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
449	B*		H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
450	B*		H	H	NO ₂	OCH ₃
451	B*		H	H	NO ₂	Cl

* R⁷ is Cl** R¹, R² and R⁴ are hydrogen and R³ is chlorine5 where Ar¹ is O; a and b are 1; c is 0; R^d, R^e, R^f, R^g, R^h and Rⁱ are hydrogen:

I-8

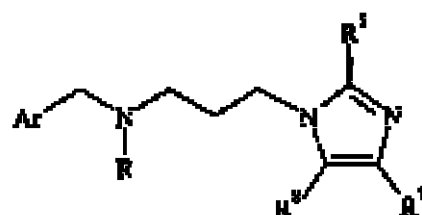
10

Compd No.	Ar	R	R ^d	R ^e	R ^f
452	A**	CH ₂ CN	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
453	A**	CH ₂ CN	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
454	A**	CH ₂ CN	H	NO ₂	OCH ₃
455	A**	CH ₂ CN	H	NO ₂	Cl
456	A**	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
457	A**	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
458	A**	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	OCH ₃
459	A**	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	Cl
460	A**	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
461	A**	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
462	A**	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	OCH ₃
463	A**	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	Cl
464	A**		H	NO ₂	SC ₂ H ₅
465	A**		H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
466	A**		H	NO ₂	OCH ₃
467	A**		H	NO ₂	Cl
468	M	CH ₂ CN	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
469	M	CH ₂ CN	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
470	M	CH ₂ CN	H	NO ₂	OCH ₃
471	M	CH ₂ CN	H	NO ₂	Cl
472	M	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
473	M	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
474	M	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	OCH ₃
475	M	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	Cl
476	M	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
477	M	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
478	M	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	OCH ₃
479	M	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	Cl

Compd. No.	Ar	R	R ^d	R ^e	R ^f
480	M		H	NO ₂	SC ₂ H ₅
481	M		H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
482	M		H	NO ₂	OCH ₃
483	M		H	NO ₂	Cl
484	B ^a	CH ₂ CN	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
485	B ^a	CH ₂ CN	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
486	B ^a	CH ₂ CN	H	NO ₂	OCH ₃
487	B ^a	CH ₂ CN	H	NO ₂	Cl
488	B ^a	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
489	B ^a	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
490	B ^a	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	OCH ₃
491	B ^a	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	Cl
492	B ^a	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
493	B ^a	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
494	B ^a	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	OCH ₃
495	B ^a	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	Cl
496	B ^a		H	NO ₂	SC ₂ H ₅
497	B ^a		H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
498	B ^a		H	NO ₂	OCH ₃
499	B ^a		H	NO ₂	Cl

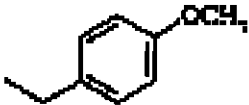
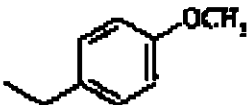
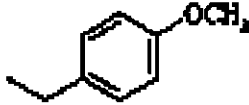
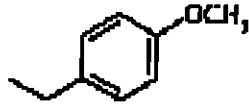
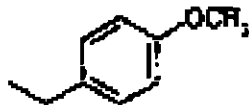
^a R^j is Cl
^b R¹, R² and R³ are hydrogen and R⁴ is chlorine

5 where Ar¹ is P; a and b are 1; c is 0; R^d, R^e, R^f, R^g, R^h and Rⁱ are hydrogen:



1-9

Cmpd. No.	Ar	R	R ³	R ⁷	R ⁸
500	A ^{3a}	CH ₂ CN	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
501	A ^{3a}	CH ₂ CN	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
502	A ^{3a}	CH ₂ CN	H	NO ₂	OCH ₃
503	A ^{3a}	CH ₂ CN	H	NO ₂	Cl
504	A ^{3a}	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
505	A ^{3a}	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
506	A ^{3a}	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	OCH ₃
507	A ^{3a}	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	Cl
508	A ^{3a}	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
509	A ^{3a}	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
510	A ^{3a}	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	OCH ₃
511	A ^{3a}	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	Cl
512	A ^{3a}		H	NO ₂	SC ₂ H ₅
513	A ^{3a}		H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
514	A ^{3a}		H	NO ₂	OCH ₃
515	A ^{3a}		H	NO ₂	Cl
516	M	CH ₂ CN	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
517	M	CH ₂ CN	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
518	M	CH ₂ CN	H	NO ₂	OCH ₃
519	M	CH ₂ CN	H	NO ₂	Cl
520	M	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
521	M	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
522	M	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	OCH ₃
523	M	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	Cl
524	M	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
525	M	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
526	M	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	OCH ₃
527	M	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	Cl
528	M		H	NO ₂	SC ₂ H ₅

Compd. No.	Ar	R	R ¹	R ⁷	R ⁸
529	M		H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
530	M		H	NO ₂	OCH ₃
531	M		H	NO ₂	Cl
532	B ⁺	CH ₂ CN	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
533	B ⁺	CH ₂ CN	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
534	B ⁺	CH ₂ CN	H	NO ₂	OCH ₃
535	B ⁺	CH ₂ CN	H	NO ₂	Cl
536	B ⁺	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
537	B ⁺	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
538	B ⁺	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	OCH ₃
539	B ⁺	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	Cl
540	B ⁺	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
541	B ⁺	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
542	B ⁺	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	OCH ₃
543	B ⁺	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	Cl
544	B ⁺		H	NO ₂	SC ₂ H ₅
545	B ⁺		H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
546	B ⁺		H	NO ₂	OCH ₃
547	B ⁺		H	NO ₂	Cl

* 2' is C]

* * R^1 , R^2 and R^3 are hydrogen and R^4 is chlorine

5 The following table sets forth physical characterizing data for certain compounds of formula I of the present invention:

Table 2
Insecticidal N,N-Di(heteroarylalkyl)amine Derivatives
Compound Characterization

	Molecular Formula	Melting Point (°C) of Solids Or Physical State
1	$C_{17}H_{25}ClN_3O_2S$	SYRUP
4	$C_{17}H_{19}ClN_3O_2$	OIL
8	$C_{14}H_{15}Cl_2N_3O_2$	SOLID
12	$C_{15}H_{17}Cl_2N_3$	SOLID
31	$C_{17}H_{19}ClN_4O_2S$	OIL
34	$C_{17}H_{23}ClN_3O_2$	OIL
38	$C_{15}H_{17}Cl_2N_4O_2$	OIL
46	$C_{16}H_{17}Cl_2N_4$	SOLID
91	$C_{17}H_{21}ClN_4O_2S$	OIL
94	$C_{15}H_{21}ClN_3O_2$	OIL
98	$C_{17}H_{23}Cl_2N_4O_2$	OIL
121	$C_{15}H_{19}ClN_4O_2S$	OIL
128	$C_{15}H_{23}Cl_2N_4O_2$	OIL
151	$C_{21}H_{29}ClN_4O_2S$	OIL
158	$C_{19}H_{23}Cl_2N_4O_2$	OIL
188	$C_{20}H_{29}Cl_2N_3O_2$	SYRUP
214	$C_{21}H_{23}Cl_2N_3O_2$	SYRUP
241	$C_{17}H_{23}ClN_4O_2S$	OIL
242	$C_{22}H_{25}ClN_4O_2S$	SYRUP
243	$C_{22}H_{23}Cl_2N_4O_2$	99-103
244	$C_{15}H_{17}Cl_2N_4O_2$	OIL
245	$C_{17}H_{19}ClN_4O_2S$	OIL
246	$C_{15}H_{17}Cl_2N_3O_2$	SOLID
247	$C_{16}H_{19}Cl_2N_4O_2$	OIL
248	$C_{17}H_{19}Cl_2N_4O_2$	OIL
249	$C_{17}H_{23}Cl_2N_4O_2$	OIL
250	$C_{17}H_{23}Cl_2N_4O_4$	OIL
251	$C_{23}H_{25}ClN_4O_2S$	OIL
252	$C_{15}H_{17}ClN_3O_2$	OIL
253	$C_{19}H_{21}ClN_4O_2S$	OIL
254	$C_{17}H_{23}ClN_4O_2S$	OIL
255	$C_{16}H_{19}Cl_2N_4O_2$	OIL
256	$C_{20}H_{19}Br_2ClN_3O_2$	OIL
257	$C_{17}H_{11}Br_2ClN_3O_2$	133-136
258	$C_{14}H_{17}Br_2ClN_3O_2$	OIL
259	$C_{16}H_{23}Br_2ClN_3O_2$	OIL
260	$C_{15}H_{17}Br_2ClN_3O_2$	OIL
277	$C_{18}H_{19}Cl_2N_4O_4$	STICKY SOLID
278	$C_{18}H_{19}Cl_2N_4O_2$	114-116
279	$C_{25}H_{19}Cl_2N_3O_2$	STICKY SOLID
280	$C_{15}H_{19}Cl_2N_3O_2$	OIL
281	$C_{15}H_{19}Cl_2N_3O_2$	OIL
282	$C_{14}H_{17}ClN_4O_4$	STICKY SOLID
283	$C_{14}H_{17}Cl_2N_3O_2$	OIL
284	$C_{15}H_{17}ClN_4O_4$	110-113
285	$C_{17}H_{17}Cl_2N_4O_2$	93-97
289	$C_{17}H_{17}Cl_2N_4O_2$	108-111

	Molecular Formula	Melting Point (°C) of Solids Or Physical State
295	$C_{12}H_{11}Cl_2N_2O_2$	55-57
302	$C_{14}H_{19}ClN_2O_2$	OIL
303	$C_{13}H_{11}N_2O_2S$	OIL
304	$C_{12}H_{11}Cl_2N_2O_2S$	OIL
305	$C_{14}H_{15}Cl_2N_2O_2S$	OIL
329	$C_{11}H_{12}Cl_2N_2O_2S$	OIL
409	$C_{10}H_{14}Cl_2N_2O_2$	OIL
418	$C_{17}H_{24}Cl_2N_2O_2$	OIL
419	$C_{16}H_{22}Cl_2N_2O_2$	OIL

Candidate insecticides were evaluated for insecticidal activity by observing mortality in a population of cotton aphid (*Aphis gossypii*) on treated cotton plants when compared to like populations of cotton aphid on untreated plants. These tests were conducted in the following manner:

For each rate of application of test compound, two seven-to-ten days old cotton seedlings (*Gossypium hirsutum*) grown in 7.6 cm diameter pots were selected for the test. Each test plant was infested with about 120 adult cotton aphids by placing onto each test plant cuttings of leaves from cotton plants grown in a cotton aphid colony. Once infested, the test plants were maintained for up to about 12 hours to allow complete translocation of the aphids onto the test plant. A solution comprising 1000 part per million (ppm) of each test compound was prepared by dissolving 10 milligrams of the test compound in 1 mL of acetone. Each solution was then diluted with 9 mL of a solution of 0.03 mL of polyoxyethylene(10) iso-octylphenyl ether in 100 mL of water. About 2.5 mL of solution of each test compound was needed to spray each replicate of test plant (5 mL total for each test compound). If needed, the solution of 1000 ppm of test compound was serially diluted with a solution of 10% acetone and 300 ppm of polyoxyethylene(10) iso-octylphenyl ether in water to provide solutions of each test compound for lower rates of application, for example, 300 ppm, 100 ppm, 30 ppm, or 10 ppm. Each replicate of test plant was sprayed with the solutions of test compound until run-off on both the upper and lower surfaces of the leaves. All the test plants were sprayed using a DeVilbiss Atomizer Model 152 (Sunrise Medical, Carlsbad, CA) at a pressure of about 0.63-0.74 kilogram per square centimeter from

a distance of about 30.5 centimeters from the test plants. For comparison purposes, a solution of 10% acetone and 300 ppm of polyoxyethylene(10) isooctylphenyl ether in water containing no test compound was also sprayed onto control test plants. Upon completion of spraying the solutions of test compound and the solution containing no test compound, the plants were allowed to dry. Upon completion of drying, the test and control plants were placed in a tray containing about 2.5 centimeters of water, where they were maintained in a growth chamber for 72 hours. After this time, each plant was assessed for percent mortality caused by the test compound when compared to the population of aphids that was infested onto the test plants prior to treatment with test compound. A test compound was designated as possessing insecticidal activity (SA) if there was 40% to 75% mortality of cotton aphid on plants sprayed with that compound. If there was 75% mortality or greater of the cotton aphid, a test compound was designated as being more insecticidally active (A). If there was 40% mortality or less of the cotton aphid, the test compound was termed as inactive (I).

An assessment of the insecticidal activity at selected rates of application from this test is provided in Tables 3 and 3A. The test compounds of formula I are identified by numbers that correspond to those in Table 1.

Table 3
The following Compounds of The Present Invention Reduced the Population of Cotton Aphid by At Least 75% when Applied at an Application Rate of 300ppm or Less

Compd. No.	Compd. No.	Compd. No.	Compd. No.	Compd. No.	Compd. No.	Compd. No.	Compd. No.	Compd. No.	Compd. No.
1	4	31	34	38	91	94	98	121	128
188	214	241	242	244	245	247	248	249	250
251	252	253	254	255	281	304	305	329	409
418	419								

Table 3A
The following Compounds of The Present Invention Reduced the Population of Cotton Aphid by 40% to 75% when Applied at an Application Rate of 300ppm or Less

Cmpd. No.	Cmpd. No.	Cmpd. No.	Cmpd. No.	Cmpd. No.	Cmpd. No.	Cmpd. No.	Cmpd. No.	Cmpd. No.	Cmpd. No.
8	151	260	277	279	293	302			

Candidate insecticides were also evaluated for cotton aphid insecticidal activity by observing mortality in a population of cotton aphid (*Aphis gossypii*) on treated cotton plant leaf discs when compared to like populations of cotton aphid on untreated plant leaf discs. These tests were conducted in the following manner:

Three week to one month-old cotton plants (*Gossypium hirsutum*) were prepared for infesting by cutting off the cotyledons and new true leaf growth, leaving the oldest two true leaves. To infest, two seven-to-ten day old cotton plants, grown in a cotton aphid colony were uprooted and lodged in the apex of the stem where the stems of the two true leaves meet with the main stem. Once infested, the test plants were maintained for up to about 12 hours to allow complete translocation of the aphids onto the leaves of the test plant. The wells of clear 128-well trays (CD-International, Pilman, New Jersey) were filled with 1 mL of a warm, aqueous 3% agar solution and allowed to cool to ambient temperature. The aphid infested cotton leaves were removed from the plants and placed bottom side up on a cutting platform. Circular discs were cut from the infested leaves and placed bottom side up onto the cooled agar gel, one disc per well. Each leaf disc was visually inspected to assure that a minimum of 10 live aphids were present. A 50 mM stock solution of the test compound was prepared by dissolving the appropriate amount of the test compound in DMSO. A solution comprising 1000 part per million (ppm) of each test compound was prepared by dissolving 10 μ l of the stock solution in 140 μ l of an aqueous 0.003% Kinetic® (a nonionic wetter/spreader/penetrant adjuvant) solution. If needed, the solution of 1000 ppm of test compound was serially diluted with a solution of 66mL of DMSO and 30 μ l of Kinetic® in 934 mL of water (diluting solution) to provide solutions of each test compound for lower rates of application, for example, 300 ppm, 100 ppm, 30 ppm, or 10 ppm. Each replicate test plant disc was sprayed with 10 μ l of the test solution at about 8 psi for 1 second. For comparison purposes, an aqueous solution of 0.003% Kinetic® containing no test

compound and the diluting solution containing no test compound were also sprayed onto test plant discs. Upon completion of spraying the solutions of test compound and the solutions containing no test compound, the plant discs were allowed to dry. Upon completion of drying, the test trays were covered with a plastic film. Three
5 slits were made in the film over each well to allow air into each well. The test trays were placed in a biochamber (25°C, 16 hours light, 8 hours of dark and 35-40% relative humidity) for three days. After this time, each plant disc was assessed for percent mortality caused by the test compound when compared to the population of aphids that was infested onto the test plant discs containing no test compound. A
10 test compound was designated as possessing insecticidal activity (SA) if there was 40% to 75% mortality of cotton aphid on plants sprayed with that compound. If there was 75% mortality or greater of the cotton aphid, a test compound was designated as being more insecticidally active (A). If there was 40% mortality or less of the cotton aphid, the test compound was termed as inactive (I).
15 An assessment of the insecticidal activity at selected rates of application from this test is provided in Table 3B. The test compounds of formula I are identified by numbers that correspond to those in Table 1.

20 **Table 3B**
The following Compounds of The Present Invention Reduced the Population of Cotton Aphid on Treated Leaf Discs by 40% to 100% when Applied at an Application Rate of 300ppm or Less

Compd. No.	Compd. No.	Compd. No.	Compd. No.
158	246	282	285

25 Candidate insecticides were evaluated for activity against the tobacco budworm (Heliothis virescens [Fabricius]) in a surface-treated diet test.
In this test one mL of molten (65-70°C) wheat germ-based artificial diet was pipetted into each well of a four by six (24 well) multi-well plate (DW# 430345-15.5
30 mm dia. X 17.6 mm deep; Corning Costar Corp., One Alewife Center, Cambridge, MA 02140). The diet was allowed to cool to ambient temperature before treatment with candidate insecticide.

73

For a determination of insecticidal activity, solutions of the candidate insecticides were prepared for testing using a Packard 204DT Multiprobe[®] Robotic System (Packard Instrument Company, 800 Research Parkway, Meriden, CT 06450), in which the robot first diluted a standard 50 millimolar DMSO solution of candidate insecticide with a 1:1 water/acetone solution (V/V) in a ratio of 1:7 stock solution to water/acetone. The robot subsequently pipetted 40 microliters of the so-prepared solution onto the surface of the diet in each of three wells in the 24 multi-well plate. The process was repeated with solutions of seven other candidate insecticides. Once treated, the contents of the multi-well plate were allowed to dry, leaving 0.25 millimoles of candidate insecticide on the surface of the diet, or a concentration of 0.25 millimolar. Appropriate untreated controls containing only DMSO on the diet surface were also included in this test.

For evaluations of the insecticidal activity of a candidate insecticide at varying rates of application, the test was established as described above using sub-multiples of the standard 50 millimolar DMSO solution of candidate insecticide. For example, the standard 50 millimolar solution was diluted by the robot with DMSO to give 5, 0.5, 0.25, 0.05, 0.005, 0.0005 millimolar, or more dilute solutions of the candidate insecticide. In these evaluations there were six replicates of each rate of application placed on the surface of the diet in the 24 multi-well plate, for a total of four rates of application of candidate insecticide in each plate.

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

After the five-day exposure period insecticidal activity for each rate of application of candidate insecticide was assessed for insecticidal activity. A test compound was designated as possessing insecticidal activity (SA) if there was 40% to 75% mortality of tobacco budworm on diet treated with that compound. If there was 75% mortality or greater of the tobacco budworm, a test compound was designated as

being more insecticidally active (A). If there was 40% mortality or less of the tobacco budworm, the test compound was termed as inactive (I).

Insecticidal activity data at selected rates of application from this test are provided in Table 4. The test compounds of formula I are identified by numbers that correspond to those in Table 1.

Table 4

The Following N,N-di(heteroarylalkyl)amino Derivatives Reduced the Population of Tobacco Budworm (*Heliothis virescens* [Fabricius]) When Applied to the Surface of the Diet by 75% or more

Compd. No.	Compd. No.	Compd. No.	Compd. No.
30 251	214	24c	245

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

Candidate insecticides were evaluated for insecticidal activity by observing mortality in a population of silverleaf whitefly (*Bemisia argentifolii*) on treated cotton plant cotyledons when compared to like populations of silverleaf whitefly on untreated plant cotyledons. These tests were conducted in the following manner:

For each rate of application of test compound, two four to six days old cotton seedlings (*Gossypium hirsutum*) grown in 3-inch diameter pots were selected for the test. Each test plant was sprayed with a test solution comprising 300 part per million (ppm), or less, of each test compound prepared by dissolving 12 milligrams of the test compound in 4 mL of acetone. Each solution was then diluted with 36 mL of a surfactant and water solution prepared by dissolving 0.03 gm of Triton X-100[®] surfactant in 100 mL of distilled water, providing a stock test solution of 300 ppm.

About 2.5 mL of solution of each test compound was needed to spray each replicate of test plant (5 mL total for each test compound). If needed, the solution of 300 ppm of test compound was diluted with a solution of 10% acetone and 300 ppm of Triton X-100[®] surfactant in water to provide solutions of each test compound for lower rates of application, for example, 100 ppm, 30 ppm, or 10 ppm. Each replicate of test plant was sprayed with the solutions of test compound until run-off on both the upper and lower surfaces of the leaves. All the test plants were sprayed using a

DeVilbiss Atomizer Model 152 (Sunrise Medical, Carlsbad, CA) at a pressure of about 0.63-0.74 kilogram per square centimeter from a distance of about 30.5 centimeters from the test plants. Upon completion of spraying the solutions of test compound and the solution containing no test compound, the plants were allowed to dry. Upon completion of drying, the test plants were excised at the soil surface and placed in a 1 ounce plastic cup containing a 2.5 cm filter paper moistened with 50 microliters of distilled water. Whiteflies (25-50) were added to each cup and a lid was placed on each. The test cups were maintained in a growth chamber for 72 hours at 70% relative humidity (light 12 hours/day). After this time, each test was assessed for percent mortality caused by the test compound when compared to the population of whiteflies that were infested onto the test plants. A test compound was designated as possessing insecticidal activity (SA) if there was 40% to 75% mortality of cotton aphid on plants sprayed with that compound. If there was 75% mortality or greater of the cotton aphid, a test compound was designated as being more insecticidally active (A). If there was 40% mortality or less of the cotton aphid, the test compound was termed as inactive (I).

An assessment of the insecticidal activity at selected rates of application from this test is provided in Table 5. The test compounds of formula I are identified by numbers that correspond to those in Table 1.

20

Table 5
The following Compounds of The Present Invention Reduced the Population of Silverchiff Whitefly (*Bemisia argentifolii*) by at Least 75% when Applied at an Application Rate of 300ppm or Less

25

Compd. No.	Compd. No.	Compd. No.	Compd. No.	Compd. No.	Compd. No.	Compd. No.	Compd. No.	Compd. No.	Compd. No.
91	94	98	121	128	248	249	250	252	254
304	305	329							

Candidate insecticides were evaluated for insecticidal activity by observing mortality in a population of tarnished plant bug nymphs (*Lygus lineolaris*) on treated

30

broccoli plant leaves when compared to like populations of tarnished plant bug on untreated plant leaves. These tests were conducted in the following manner:

For each rate of application of test compound, four ten to fifteen days old broccoli seedlings (*Brassica oleracea*) grown in 3-inch diameter pots were selected for the test. Each test plant was sprayed with a test solution comprising 300 part per million (ppm), or less, of each test compound prepared by dissolving 12 milligrams of the test compound in 4 mL of acetone. Each solution was then diluted with 36 mL of a surfactant and water solution prepared by dissolving 0.03 gm of Triton X-100[®] surfactant in 100 mL of distilled water, providing a stock test solution of 300 ppm. About 2.5 mL of solution of each test compound was needed to spray each replicate of test plant (10 mL total for each test compound). If needed, the solution of 300 ppm of test compound was diluted with a solution of 10% acetone and 300 ppm of Triton X-100[®] surfactant in water to provide solutions of each test compound for lower rates of application, for example, 100 ppm, 30 ppm, or 10 ppm. Each replicate of test plant was sprayed with the solutions of test compound until run-off on both the upper and lower surfaces of the leaves. All the test plants were sprayed using a DeVilbiss Atomizer Model 152 (Sunrise Medical, Carlsbad, CA) at a pressure of about 0.63-0.74 kilogram per square centimeter from a distance of about 30.5 centimeters from the test plants. Upon completion of spraying the solutions of test compound and the solution containing no test compound, the plants were allowed to dry. Upon completion of drying, the treated foliage was removed and two leaves were placed into an 8 ounce unwaxed paper cup which contained a one inch piece of cut cotton wick, moistened by soaking for five seconds with distilled water. Four late second to early third instar tarnished plant bug nymphs were placed into each cup and a lid was placed on each. The test cups were maintained in a growth chamber for 72 hours at 70% relative humidity (light 12 hours/day). After this time, each test was assessed for percent mortality caused by the test compound when compared to the population of tarnished plant bug nymphs that were infested onto the test plant leaves. A test compound was designated as possessing insecticidal activity (SA) if there was 40% to 75% mortality of cotton aphid on plants sprayed with that compound. If there was 75% mortality or greater of the cotton aphid, a test compound was designated as being more insecticidally active

(A). If there was 40% mortality or less of the cotton aphid, the test compound was termed as inactive (I).

An assessment of the insecticidal activity at selected rates of application from this test is provided in Table 6. The test compounds of formula I are identified
5 by numbers that correspond to those in Table 1.

Table 6

The following Compounds of The Present Invention Reduced the Population of
10 Tarnished Leaf Bug Nymphs (*Lygus lineolaris*) between 40% and 100% when
Applied at an Application Rate of 300ppm or Less

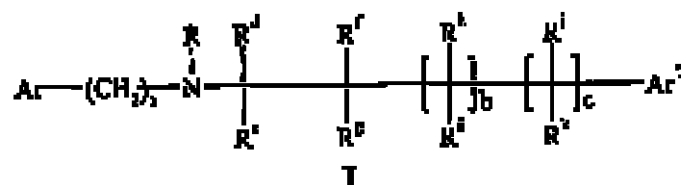
Compd. No.	Compd. No.	Compd. No.	Compd. No.	Compd. No.	Compd. No.	Compd. No.	Compd. No.	Compd. No.	Compd. No.
94	121	128	249	250	251	252	254	329	409

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

20

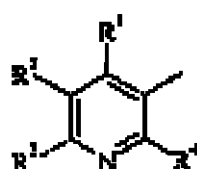
What is claimed is:

1. A compound of formula I

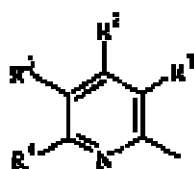


wherein

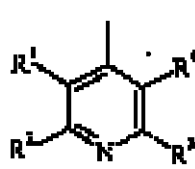
Ar is selected from



A
pyrid-3-yl,



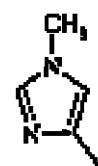
A1
pyrid-2-yl,



A2
pyrid-4-yl,



B
1,3-thiazol-5-yl,



C
1-methylimidazol-4-yl,



D
1,3-oxazol-5-yl,



E
1,2,3-thiadiazol-5-yl,



F
1,3,4-oxadiazol-2-yl,



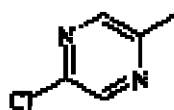
G
pyridazin-4-yl,



H
2-chloropyrimidin-5-yl,



J
6-chloropyridazin-3-yl,



K
2-chloropyrazin-5-yl,



L
3-methylisoxazol-5-yl, and

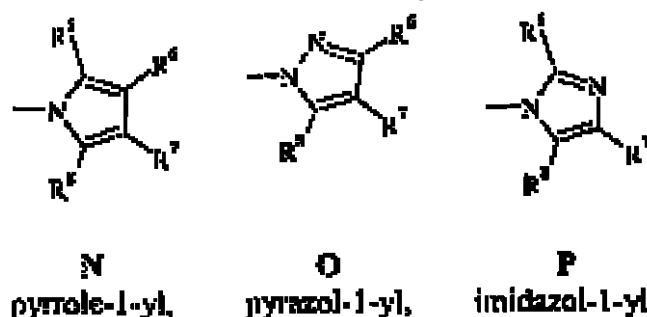


M
oxolan-3-yl,

where

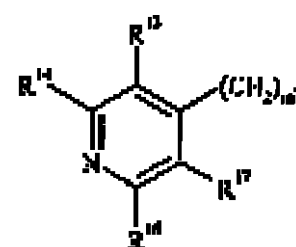
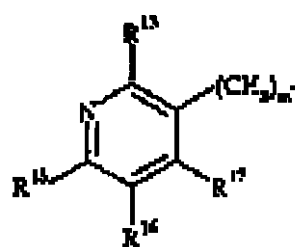
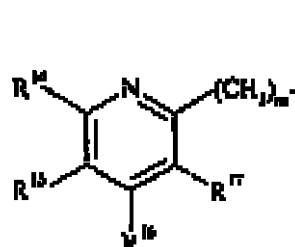
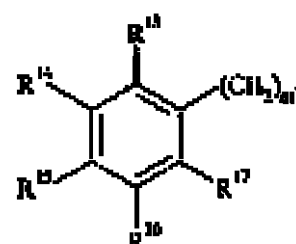
R^1 , R^2 , R^3 , and R^4 are independently selected from hydrogen, halogen, alkyl, alkoxy, haloalkyl, haloalkoxy and haloalkylsulfonyl;

Ar' is selected from



a is an integer selected from 0 or 1;

R is selected from alkyl, haloalkyl, alkoxyalkyl, alkoxyalkoxyalkyl, cycloalkylalkyl, formyl, alkylcarbonyl, alkoxy carbonyl, alkylsulfonyl, dialkylphosphonate, oxolan-3-ylmethyl, 2H-3,4,5,6-tetrahydropyran-2-ylmethyl, thien-3-ylmethyl, furan-2-ylmethyl, furan-3-ylmethyl, 1,3-oxazol-2-ylmethyl, benzol[b]furan-2-ylmethyl, $-(CH_2)_mC=N$,



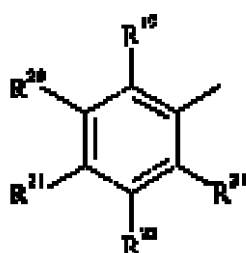
2-R¹⁸-1,3-thiazol-4-ylmethyl and 5-R¹⁸-1,2,4-oxadiazol-3-ylmethyl,

where

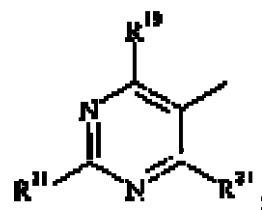
m is an integer selected from 1 or 2;

R⁹, R¹⁰ and R¹¹ are independently selected from hydrogen, halogen, alkyl and aryl;

R¹² is selected from hydrogen, alkyl,



and



where

R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²², and R²³ are independently selected from hydrogen, halogen, alkyl, haloalkyl, alkoxy, and haloalkoxy;

R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, and R¹⁷ are independently selected from hydrogen, halogen, alkyl, haloalkyl, alkoxy, haloalkoxy, alkoxyiminomethyl, cyano, nitro, 2-ethyl-2H-tetrazol-5-yl, aryl, and aryloxy;

and,

R¹⁸ is selected from halogen, alkyl, aryl, and heteroaryl, wherein aryl and heteroaryl are optionally substituted with at least one of halogen, alkyl, haloalkyl, alkoxy, and haloalkoxy;

R^d, R^e, R^f and R^g are independently selected from hydrogen and alkyl;

b and c are integers independently selected from 0 or 1;

R^h, Rⁱ, R^j and R^k are independently selected from hydrogen and alkyl;

R⁵ and R⁶ are independently selected from hydrogen, halogen, nitro, alkyl, alkoxy, alkenyloxy, alkynyloxy, haloalkyl, haloalkoxy, alkylthio, alkenylthio, alkynylthio, haloalkylthio, alkylsulfoxy, alkylsulfinyl, alkylsulfonyl, haloalkylsulfonyl, alkylamino, dialkylamino, hydroxycarbonyl and alkoxy carbonyl;

R⁷ is selected from halogen, trifluoromethyl, cyano, nitro, formyl, hydroxycarbonyl, alkoxy carbonyl, aryloxy carbonyl, alkoxy sulfonyl and alkoxy sulfinyl;

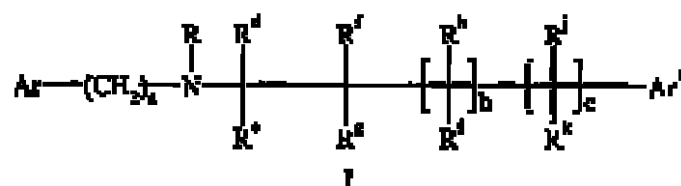
R⁸ is selected from halogen, nitro, alkoxy, alkenyloxy, alkynyloxy, haloalkoxy, alkylthio, alkenylthio, alkynylthio, haloalkylthio, alkylsulfoxy, alkylsulfinyl, alkylsulfonyl, haloalkylsulfonyl, alkylamino and dialkylamino;

and

agriculturally acceptable salts thereof.

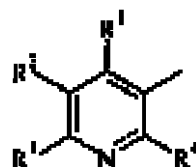
2. A compound of claim 1, wherein b and c are 0.

3. A compound of claim 2, wherein Ar is selected from pyrid-3-yl (A), 1,3-diazol-5-yl (B), or oxolan-3-yl (M).
4. A compound of claim 3, wherein R⁷ is nitro.
5. A composition comprising an insecticidally effective amount of a compound of claim 1 in admixture with at least one agriculturally acceptable extender or adjuvant.
6. The insecticidal composition of claim 5, further comprising one or more additional compounds selected from the group consisting of pesticides, plant growth regulators, fertilizers and soil conditioners.
7. A method of controlling insects, comprising applying an insecticidally effective amount of a composition of claim 5 to a locus where insects are present or are expected to be present.
8. A method of controlling insects, comprising applying an insecticidally effective amount of a composition of claim 6 to a locus where insects are present or are expected to be present.
9. A compound of formula I



wherein

Ar is selected from



A



B



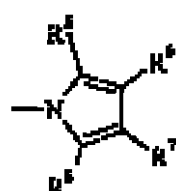
M

pyrid-3-yl, 1,3-thiazol-5-yl, oxolan-3-yl;

where

R^1 , R^2 , R^3 , and R^4 are independently selected from hydrogen and halogen;

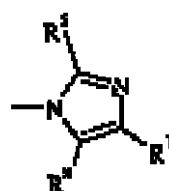
Ar^1 is selected from



N
pyrimidin-1-yl,



O
pyrazol-1-yl,



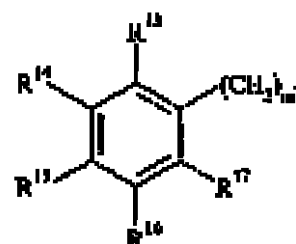
P
imidazol-1-yl;

n is 1;

R is selected from alkyl, alkoxyalkyl, alkoxyalkoxyalkyl, cycloalkylalkyl, -

$(CH_2)_mC\equiv N$,

$-(CH_2)_m-CR^3=CR^{10}R^{11}$, $-(CH_2)_m-C\equiv CR^{12}$ and



where

m is 1;

R^5 , R^{10} , R^{11} and R^{12} are hydrogen;

R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , and R^{17} are independently selected from hydrogen, halogen and alkoxy;

R^d , R^e , R^f and R^g are hydrogen;

b and c are integers independently selected from 0 or 1;

R^h , R^i , R^j and R^k are hydrogen;

R^3 and R^4 are independently selected from hydrogen, halogen, alkyl, alkoxy, alkenyloxy, alkynyloxy, haloalkyl, haloalkoxy, alkylthio, alkenylthio, alkynylthio, haloalkylthio, alkylsulfoxy, alkylsulfinyl, alkylsulfonyl, haloalkylsulfonyl, alkylamino, dialkylamino, hydroxycarbonyl and alkoxy carbonyl;

R^7 is selected from trihalomethyl, cyano and nitro;

R^8 is selected from halogen, nitro, alkoxy, alkylthio, alkylamino and dialkylamino; and

agriculturally acceptable salts thereof.

10. A compound of claim 9, wherein b and c are 0.

11. A compound of claim 10, wherein Ar is pyrid-3-yl (A).

12. A compound of claim 11, wherein R^7 is nitro.

13. A composition comprising an insecticidally effective amount of a compound of claim 9 in admixture with at least one agriculturally acceptable extender or adjuvant.

14. The insecticidal composition of claim 13, further comprising one or more additional compounds selected from the group consisting of pesticides, plant growth regulators, fertilizers and soil conditioners.

15. A method of controlling insects, comprising applying an insecticidally effective amount of a composition of claim 13 to a locus where insects are present or are expected to be present.

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

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA CON ARREGLO AL CONVENIO DE COLABORACIÓN INTERNACIONAL EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual
Oficina Internacional

(43) Fecha de publicación internacional
11 de mayo de 2006 (11/05/2006)

PCT

(10) Número de publicación internacional
WO 2006/050121 A1

(61) Clasificación Internacional de patentes:
C07D 401/12 (2006.01)

(21) Número de solicitud internacional:
PCT/US2005/038998

(22) Fecha de presentación internacional:
27 de octubre de 2005 (27/10/2005)

(23) Idioma de presentación:
Inglés

(26) Idioma de publicación:
Inglés

(30) Indicaciones de prioridad:
60/622.740 28 de octubre de 2004 (28/10/2004)
US

(71) Solicitante (para todos los estados designados excepto US): FMC CORPORATION [US/US]; 1735 Market Street, Filadelfia, PA 19103 (US)

(72) Inventores: e

(73) Inventores/solicitantes (sólo para US): ROUSH, David, M. [US/US]; 14 Hamilton Avenue, Princeton, NJ 08542 (US). CHIARELLO, John, F. [US/US]; 2020 Farmview Drive, Newtown, PA 18940 (US). THEODORIDES, George [US/US]; 45 Monroe Lane, Princeton, NJ 08540 (US). Qi, Hongyan [CN/US]; 30 Birch Drive, Plainsboro, NJ 08538 (US)

(74) Representantes comunes: SHEEHAN, John M. y col.; FMC Corporation, 1735 Market Street, Filadelfia, PA 19103 (US)

(81) Estados designados (mientras que no se indique lo contrario, para cualquier tipo de derecho de protección nacional disponible): 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, EG, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, 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, VG, VM, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (mientras que no se indique lo contrario, para cualquier tipo de derecho de protección nacional disponible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurásico (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europeo (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, 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).

Publicador:

- con informe de búsqueda internacional
- antes de la expiración del tiempo límite para enmendar las reivindicaciones y para republicar en caso de recepción de enmiendas.

Para los códigos de dos letras y las otras abreviaturas, se remite a las ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") al comienzo de cada edición regular de la gaceta del PCT.

(54) Título: DERIVADOS DE N,N-DI(ETEROARILALQUIL)AMINA INSECTICIDAS



(57) Resumen: Ciertos derivados de N,N-di(heteroarilalquil)amína novedosos han proporcionado una actividad insecticida y acaricida inesperada. Estos compuestos se representan por la fórmula (I); en la que Ar, Ar', A, b, c, R, R^a, R^d, R^f, R^e, R^h, Rⁱ, R^j y R^k se describen completamente en la presente memoria. Además, se dan a conocer también composiciones que comprendan una cantidad insecticida eficaz de al menos un compuesto de fórmula I y, opcionalmente, una cantidad eficaz de al menos un segundo compuesto, con al menos un vehículo compatible con insecticida; junto con procedimientos de erradicación de insectos que comprendan aplicar dichas composiciones a un sitio en que los insectos están presentes o se espera que estén presentes.

DERIVADOS DE N,N-DI(HETEROARILALQUIL)AMINA INSECTICIDAS

Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud provisional de EE.UU. n° 60/622.740, presentada el 26 de octubre de 2004.

5

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere en general a compuestos plaguicidas y a su uso para combatir insectos y acáridos. En particular, está relacionada con las composiciones de derivados de *N,N*-di(heteroarilalquil)amina insecticidas y sales agrícolamente aceptables de los mismos, y a procedimientos para su uso en el combate de insectos y acáridos.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Es bien conocido que los insectos en general pueden causar un daño significativo, no sólo a cosechas cultivadas en agricultura, sino también, por ejemplo, a estructuras y césped en los que el daño está causado por insectos portados por el suelo tales como termitas y gusanos blancos. Dicho daño puede dar como resultado la pérdida de millones de dólares de valor asociado a una cosecha, césped o estructuras dados. Aunque hay muchos órdenes de insectos que pueden causar un daño de cosecha significativo, los insectos, por ejemplo, del orden "*Homoptera*" son de la mayor importancia. El orden *Homoptera* incluye, por ejemplo, pulgones, saltahojas, cigarras, moscas blancas y cochinillas, por nombrar unos pocos. Los *Homoptera* tienen piezas bucales picadoras/chupadoras, que les posibilitan alimentarse extrayendo savia de plantas vasculares. El daño por insectos *Homoptera* se manifiesta de varios modos diferentes, distintos del daño causado por la alimentación directa. Por ejemplo, muchas especies excretan melaza, un producto de desecho pegajoso

15

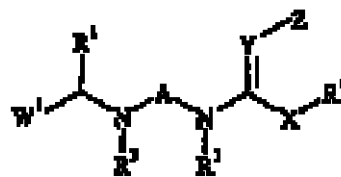
20

25

que se adhiere a las plantas sobre las que el insecto vive y se alimenta. La malaza sola causa lesiones cosméticas a plantas de cosecha. Los mohos fuliginosos crecerán a menudo sobre la malaza, haciendo que los productos alimentarios u ornamentales parezcan desagradables, reduciendo así su valor cosmético y económico. Algunos homópteros tienen una saliva tóxica que se inyecta en las plantas mientras se alimentan. La saliva puede causar daño en la planta por desfiguramiento, y en algunos casos, la muerte de la planta. Los homópteros pueden ser también vectores de patógenos causantes de enfermedades. Al contrario que el daño directo, no es necesario un gran número de insectos vectores de enfermedades para provocar un daño considerable a plantas de cosecha.

Por tanto, existe la continua necesidad de nuevos insecticidas y de nuevos acaricidas que sean más seguros, más eficaces y menos costosos. Los insecticidas y acaricidas son útiles para combatir insectos y acáridos que pueden causar de otro modo un daño significativo tanto por encima como por debajo del nivel del suelo a cosechas tales como trigo, maíz, soja, patatas y algodón, por nombrar unas pocas. Para la protección de cosechas, se desean insecticidas y acaricidas que puedan combatir los insectos y acáridos sin dañar las cosechas, y que no tengan efectos nocivos sobre mamíferos y otros organismos vivos.

Una serie de patentes dan a conocer algunos compuestos de alcanodiamina que se ha reseñado que son insecticidas activos. Por ejemplo, la patente de E.E.U.U. 4.806.553 da a conocer ciertos compuestos de alquilendiamina insecticidas de fórmula general I:



I

en la que

W¹ es un grupo heterocíclico de cinco o seis miembros que puede estar

sustituido, que contiene al menos un heteroátomo seleccionado de -O-,

6 -S- y -N-;

R¹, R² y R³ son hidrógeno o alquilo;

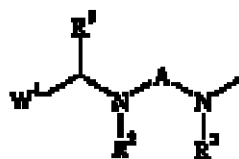
R⁴ es hidrógeno, alquilo, arilo, aralquilo, alcoxi, dialquilamino, alcoxiaralquilo,

alquilalquilo o -CH₂-W², en el que W² = W¹;

X es -S-, -NR⁵- o un enlace sencillo, en el que R⁵ es hidrógeno o alquilo, y en

10 el caso en que X sea -NR⁵-, el grupo -NR⁴R⁵- en la fórmula I puede

tener el mismo significado que el grupo



en la fórmula I;

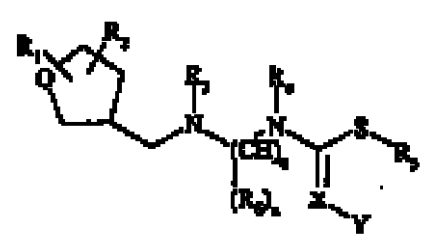
Y es -N- o =CR⁶-, en el que R⁶ es hidrógeno, alquilo, arilo, acilo,

alcoxicarbonilo o clano;

15 Z es clano o nitro; y

A es etileno o trimetileno, que pueden estar sustituidos con alquilo.

La solicitud de patente japonesa publicada 00269035 A da a conocer ciertos derivados de tetrahidrofuran-3-ilmetilo de fórmula general I:



I

en la que

R¹ y R² son hidrógeno o alquilo C₁-C₆ opcionalmente sustituido; R₃-R₆ son hidrógeno, alquilo C₁-C₆ opcionalmente sustituido, alquenilo C₂-C₆ opcionalmente sustituido o alquinilo C₂-C₆ opcionalmente sustituido; n es 2-6; R₆ es hidrógeno o alquilo C₁-C₃; X es CH o N; Y es NO₂ o C≡N; y R₃ y R₄ pueden formar conjuntamente un anillo.

La patente de EE.UU. 5.075.30 reivindica, entre otras cosas, ciertos derivados de furano de la fórmula general siguiente que son útiles para el tratamiento de trastornos gastrointestinales:



en la que

X es, entre otros, R¹CH₂- en el que R¹ es R²R³N-, en el que R² y R³ son iguales o diferentes y cada uno es hidrógeno o alquilo inferior;

Y es -CH₂- o -C(=O)-;

l es un número entero de 1 a 3;

R_A es hidrógeno, alquilo inferior, alcanilo inferior o arolo sustituido o no sustituido;

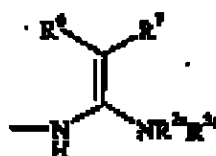
Z es, entre otros,

5



en la que

Q es oxígeno o azufre, R⁵ es hidrógeno, alquilo inferior o arilo sustituido o no sustituido,



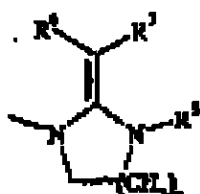
5

en la que

R⁶ y R⁷ pueden ser iguales o diferentes y cada uno es hidrógeno, ciano,

alcoxicarbonilo inferior, alquilsulfonilo inferior, arilsulfonilo sustituido o no sustituido o nitró; con la condición de que R⁶ y R⁷ no puedan ser simultáneamente hidrógeno; R^{2a} y R^{3a} tienen el mismo significado que R² y R³ descrito anteriormente,

10

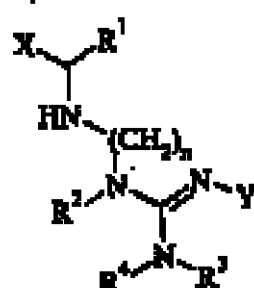


en la que

R⁶ y R⁷ son como se describen anteriormente, R⁸ es hidrógeno o alquilo inferior y n es 1 ó 2.

15

La patente europea EP 0547451 B1 reivindica compuestos de la siguiente fórmula general I que son útiles como insecticidas:



en la que

X representa 2-cloro-5-piridilo o 2-cloro-5-tiazolilo;

R¹ representa hidrógeno o alquilo C₁-C₄;

5 R² es hidrógeno, alquilo C₁-C₄, alquinilo C₃-C₄, alquenilo C₃-C₄ y 2-cloro-5-piridilo;

R³ y R⁴ se seleccionan de hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₄, alquinilo C₃-C₄, alquenilo C₃-C₄ y bencilo, que puede estar sustituido, o un grupo representado por X-C(R¹)H- en el que X y R¹ tienen el mismo significado

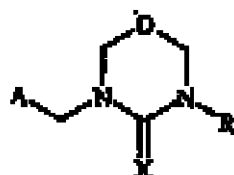
que anteriormente;

N es el número entero 2 ó 3, e

Y es -NO₂ o -CN.

La patente de EE.UU. 5.852.012 reivindica composiciones de compuestos y sales de los mismos de la siguiente fórmula general que son

15 útiles como insecticidas:



en la que

A es 2-cloropirid-5-ilo, 2-metilpirid-5-ilo, 1-oxido-3-piridinio, 2-cloro-1-oxido-5-

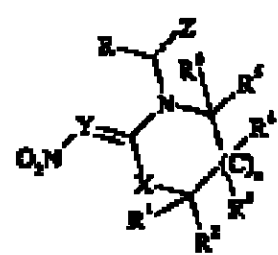
pirinio o 2-clorotiazol-5-ilo;

R es hidrógeno, alquilo C₁-C₈, fenilalquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₃-C₆, alquino C₂-C₈ o alquinilo C₂-C₆;

y

5 X es N-NO₂ o N-CN.

La patente de EE.UU. 5.580.889 da a conocer compuestos de la siguiente fórmula general que son útiles como insecticidas:



en la que

10 n es 0 ó 1;

R¹, R², R⁵ y R⁶ representan independientemente hidrógeno o alquilo; R³ y R⁴ representan independientemente hidrógeno, hidroxilo o alquilo; cuando n es 1, entonces R² puede formar un enlace sencillo con R⁵;

X representa -S-, -O-, =N-R⁷ o =CH-R⁸, en los que R⁷ es, entre otros,

15 hidrógeno,

halógeno, alquilo, hidroxilo, bencilo, benciloxi, alquenilcarbonilo, benciloxicarbonilo, mono- y dialquilaminocarbonilo, fenilaminocarbonilo, fenilsulfonilaminocarbonilo, alquilsulfonilo y fenacilo; R⁸ es hidrógeno, alquilo, arilo y bencilo;

20 Y representa -N- o =C(-)-R⁹, en el que R⁹ es, entre otros, hidrógeno, halógeno, hidroxilo, alquilo, alcoxi, alquiltiocarbonilo, fenoxycarbonilo, feniltiocarbonilo, benzolaminocarbonilo, fenilsulfonilaminocarbonilo,

alquilo, alquilsulfonilo y fenilo, fenilsulfonilo;

R representa hidrógeno y alquilo;

y

Z representa un grupo heterocíclico de 5 ó 6 miembros que contiene al menos

- 5 un heteroátomo seleccionado de -O-, -S- y -N-; que puede estar sustituido.

No hay descripción ni sugerencia en ninguna de las patentes ni solicitudes de patente anteriormente mencionadas de las estructuras y la actividad insecticida y acaricida de los compuestos de la presente invención.

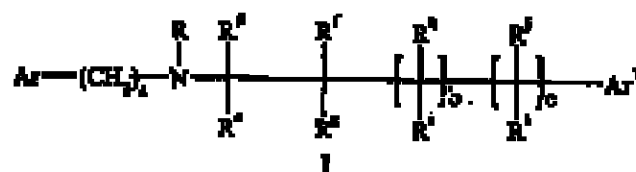
10

RESUMEN DE LA INVENCION

Según la presente invención, se ha encontrado ahora que ciertos derivados de *N,N*-di(heteroarilalquil)amina novedosos son sorprendentemente activos en el combate de insectos y acáridos cuando se utilizan en las composiciones y procedimientos insecticidas y acaricidas de esta invención.

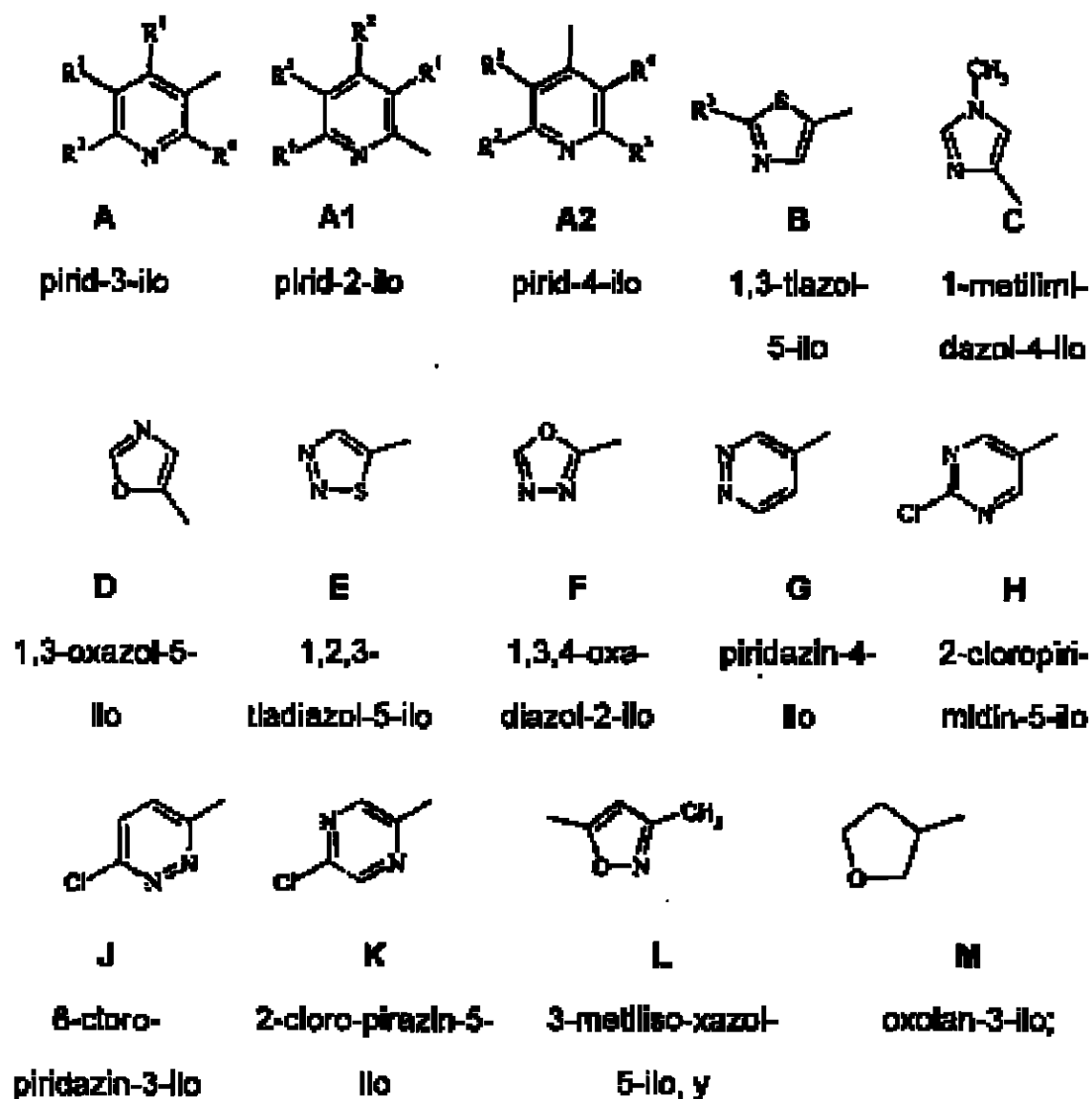
15

Los compuestos de fórmula I se representan por la siguiente fórmula general:



en la que

Ar se selecciona de

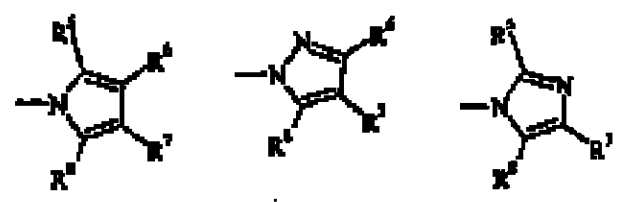


en los que

R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se seleccionan independientemente de hidrógeno, halógeno, alquilo, alcoxi, haloalquilo, haloalcoxi y haloalquilsulfonilo;

5 Ar^1 se selecciona de

94
94



N

O

P

pirrol-1-ilo

pirazol-1-ilo

imidazol-1-ilo;

a es un número entero seleccionado de 0 ó 1;

R se selecciona de alquilo, haloalquilo, alcoxilquilo, alcoxialcoxilquilo,

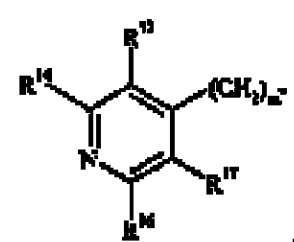
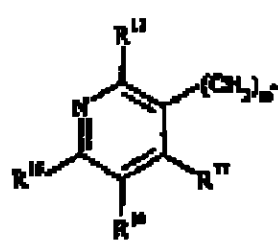
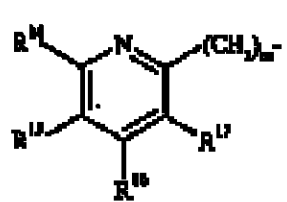
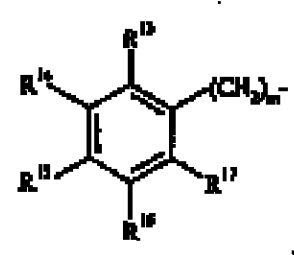
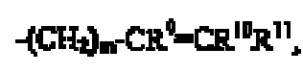
cicloalquilalquilo, formilo, alquilcarbonilo, alcoxicarbonilo, alquilsulfonilo,

dialquilfosfato, oxolan-3-ilmetilo, 2H-3,4,5,6-tetrahidropiran-2-ilmetilo,

5

bien-3-ilmetilo, furan-2-ilmetilo, furan-3-ilmetilo, 1,3-oxazol-2-ilmetilo,

benzo[b]furan-2-ilmetilo, $-(CH_2)_mC=N$,



2-R¹⁸-1,3-tiazol-4-ilmetilo y 5-R²⁸-1,2,4-oxadiazol-3-ilmetilo,

en los que

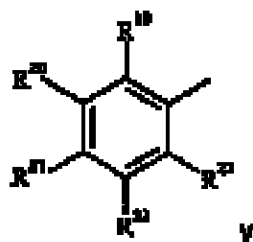
10

m es un número entero seleccionado de 1 ó 2;

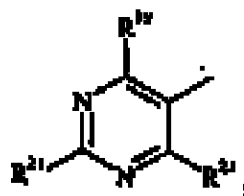
R⁹, R¹⁰ y R¹¹ se seleccionan independientemente de hidrógeno,

halógeno, alquilo y arilo;

R^{12} se selecciona de hidrógeno, alquilo,



y



en los que

- 5 R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} y R^{23} se seleccionan independientemente de hidrógeno, halógeno, alquilo, haloalquilo, alcoxi y haloalcoxi;

R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} y R^{17} se seleccionan independientemente de hidrógeno, halógeno, alquilo, haloalquilo, alcoxi, haloalcoxi, alcoxilminoalquilo, ciano, nitro, 2-alkil-2H-tetrazol-5-ilo, arilo y ariloxi;

10 y

R^{18} se selecciona de halógeno, alquilo, arilo y heteroarilo, de los que arilo

y heteroarilo están opcionalmente sustituidos con al menos uno de halógeno, alquilo, haloalquilo, alcoxi y haloalcoxi;

- 15 R^d , R^e , R^f y R^g se seleccionan independientemente de hidrógeno y alquilo;

b y c son números enteros independientemente seleccionados de 0 ó 1;

R^h , R^i , R^j y R^k se seleccionan independientemente de hidrógeno y alquilo;

R^s y R^t se seleccionan independientemente de hidrógeno, halógeno, nitro,

alquilo, alcoxi, alquenilo, alquinilo, haloalquilo, haloalcoxi, alquilio,

- 20 alquenilio, alquinilio, haloalquilio, alkilsulfoxi, alkilsulfonio,

alkilsulfonilo, haloalkilsulfonilo, alkilamino, dialkilamino,

hidroxicarbonilo y alcoxycarbonilo;

R⁷ se selecciona de halógeno, trifluorometilo, ciano, nitro, formilo, hidroxycarbonilo, alcóxicarbonilo, arilóxicarbonilo, alcóxisulfonilo y alcóxisulfinilo;

5 R⁸ se selecciona de halógeno, nitro, alcoxi, alqueniloxi, alquínilo, haloalcoxi, alquiltio, alquéniltio, alquíniltio, haloalquiltio, alquilsulfoxi, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, haloalquilsulfonilo, alquilamino y dialquilamino;

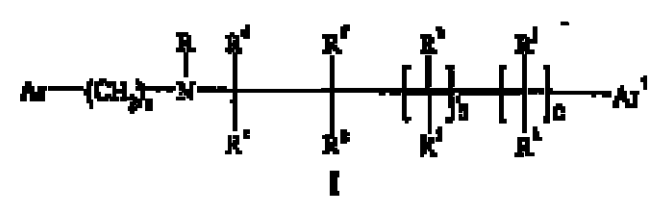
y sales agrícolaemente aceptables de los mismos.

10 La presente invención está también dirigida a composiciones que contienen una cantidad insecticida eficaz de al menos uno de un compuesto de fórmula I y, opcionalmente, una cantidad eficaz de al menos uno de un segundo compuesto, con al menos un vehículo compatible con insecticida.

La presente invención está también dirigida a procedimientos de combate de insectos de los que se desea la erradicación, que comprenden 15 aplicar una cantidad insecticida eficaz de la composición anterior al sitio de cosecha, o a otras zonas donde los insectos estén presentes o se espera que estén presentes.

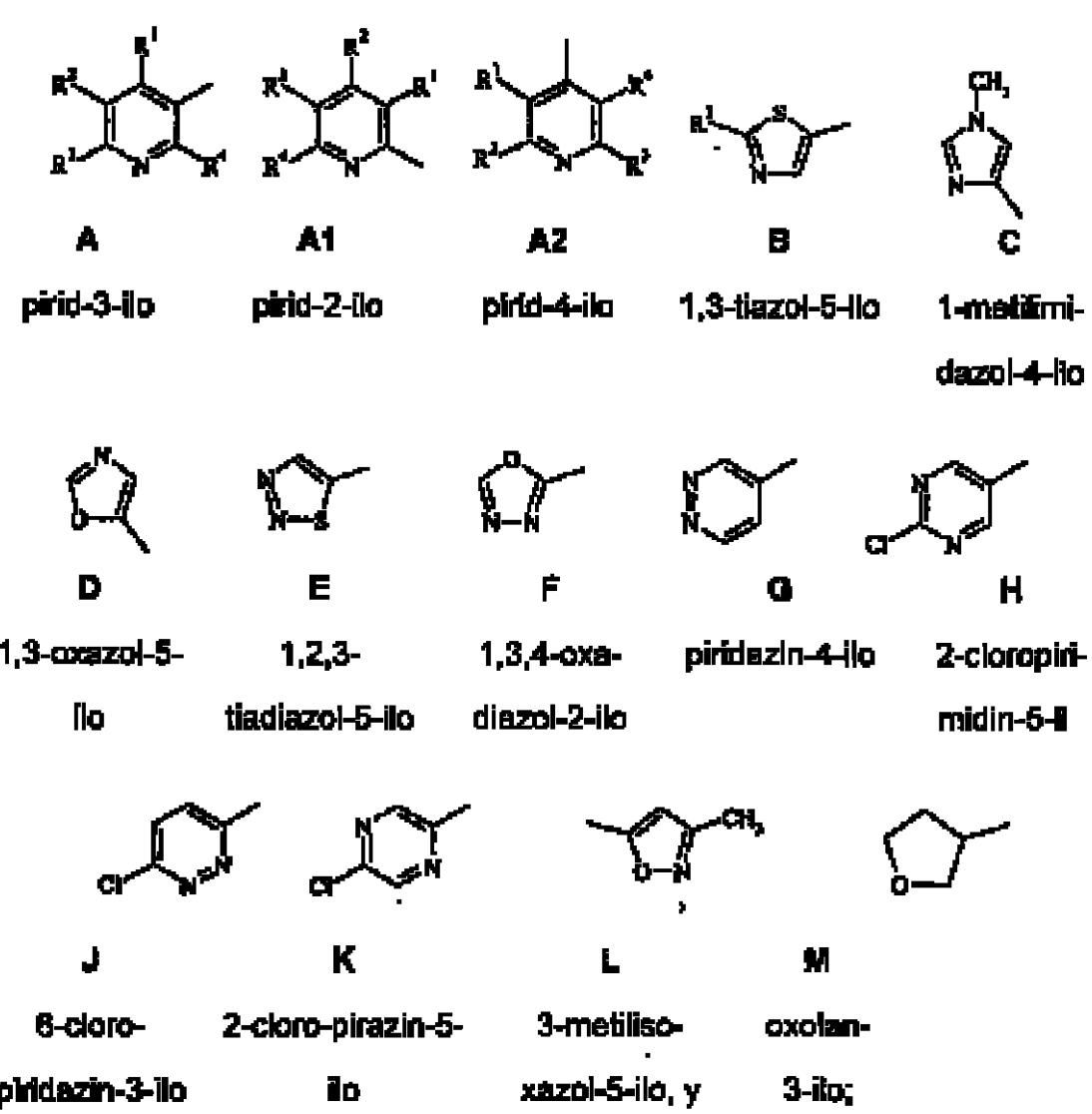
DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

20 La presente invención se refiere en general a ciertos nuevos y útiles compuestos, a saber, derivados de N,N-di(heteroarilalquil)amina novedosos (denominados de aquí en adelante "compuestos de fórmula I") como se representan en la fórmula I:



en la que

Ar se selecciona de

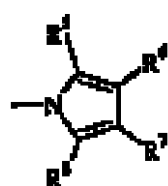


en los que

5 R¹, R², R³ y R⁴ se seleccionan independientemente de hidrógeno, halógeno,

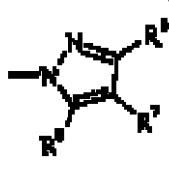
alquilo, alcoxi, haloalquilo, haloalcoxi y haloalquilsulfonilo;

Ar^1 se selecciona de



N

pirrol-1-ilo



O

pirazol-1-ilo



P

imidazol-1-ilo;

A es un número entero seleccionado de 0 ó 1;

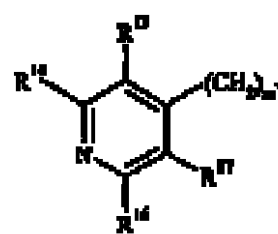
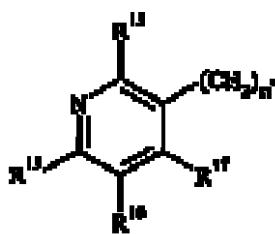
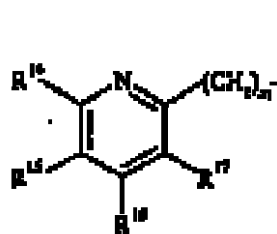
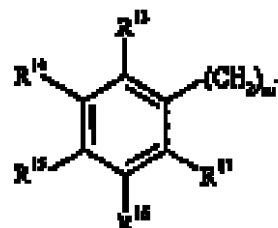
R se selecciona de alquilo, haloalquilo, alcoxiálquilo, alcoxiálcoxiálquilo,

cicloalquilalquilo, formilo, alquilcarbonilo, alcoxicarbonilo, alquilsulfonilo,

dialquilfosfonato, oxolan-3-ilmetilo, 2H-3,4,5,6-tetrahidropíran-2-ilmetilo,

tien-3-ilmetilo, furan-2-ilmetilo, furan-3-ilmetilo, 1,3-oxazol-2-ilmetilo,

benzo(b)furan-2-ilmetilo, $-(CH_2)_mC\equiv N$,



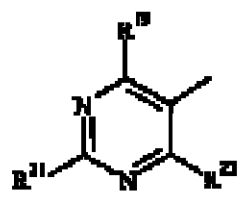
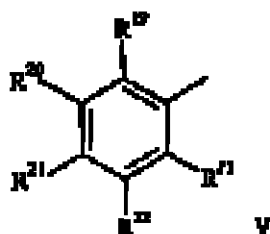
2- R^{14} -1,3-tiazol-4-ilmetilo y 5- R^{16} -1,2,4-oxadiazol-3-ilmetilo,

10 en los que

m es un número entero seleccionado de 1 ó 2;

R^9 , R^{10} y R^{11} se seleccionan independientemente de hidrógeno, halógeno, alquilo y arilo;

R^{12} se selecciona de hidrógeno, alquilo,



5 en los que

R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} y R^{23} se seleccionan independientemente de hidrógeno, halógeno, alquilo, haloalquilo, alcoxi y haloalcoxi;

R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} y R^{17} se seleccionan independientemente de hidrógeno, halógeno, alquilo, haloalquilo, alcoxi, haloalcoxi, alcoxiliminoalquilo, ciano, nitro, 2-alquil-2H-tetrazol-5-ilo, arilo y ariloxi;

10

y

R^{18} se selecciona de halógeno, alquilo, arilo y heteroarilo, de los que arilo

15

y heteroarilo están opcionalmente sustituidos con al menos uno de halógeno, alquilo, haloalquilo, alcoxi y haloalcoxi;

R^d , R^e , R^f y R^g se seleccionan independientemente de hidrógeno y alquilo;

b y c son números enteros independientemente seleccionados de 0 ó 1;

R^h , R^i , R^j y R^k se seleccionan independientemente de hidrógeno y alquilo;

20

R^d y R^e se seleccionan independientemente de hidrógeno, halógeno, nitro, alquilo, alcoxi, alquenilo, alquinoxil, alquinoxiloxi, haloalquilo, haloalcoxi, alquilidio, alquenilidio, alquinoxilidio, haloalquildio, alquilsulfoxi, alquilsulfonilo,

alquilsulfonilo, haloalquilsulfonilo, alquilamino, dialquilamino, hidroxycarbonilo y alcóxicarbonilo;

R^7 se selecciona de halógeno, trifluorometilo, ciano, nitró, formilo,

hidroxycarbonilo, alcóxicarbonilo, ariloxycarbonilo, alcóxisulfonilo y alcóxisulfínilo;

R^8 se selecciona de halógeno, nitró, alcoxi, alquénilo, alquínilo, haloalcoxi, alquiltio, alquéniltio, alquíniltio, haloalquiltio, alquilsulfoxi, alquilsulfínilo, alquilsulfonilo, haloalquilsulfonilo, alquilamino y dialquilamino;

y

sales agrícolamente aceptables de los mismos.

Los compuestos preferidos de la presente invención como se exponen anteriormente son aquellos compuestos de fórmula I en la que b y c son cada uno 0, y son más preferibles aquellos en que Ar se selecciona de pirid-3-ilo (A), 1,3-tiazol-5-ilo (B) u oxolan-3-ilo (M) y Ar^1 es pirrol-1-ilo (N). Son compuestos todavía más preferidos de la presente invención aquellos en los que R^7 es nitró,

Además, en ciertos casos, los compuestos de la presente invención pueden poseer centros asimétricos que pueden dar lugar a enantiómeros ópticos y diastereómeros. Los compuestos pueden existir en dos o más formas, concretamente polimórfos, que son significativamente diferentes en las propiedades físicas y químicas. Los compuestos de la presente invención pueden existir también como tautómeros, en los que la migración de un átomo de hidrógeno dentro de la molécula da como resultado dos o más estructuras que están en equilibrio. Los compuestos de la presente invención pueden poseer también restos ácidos o básicos que pueden permitir la formación de sales agrícolamente aceptables o complejos de metal agrícolamente

aceptables.

Esta invención incluye el uso de dichos enantiomorfos, polimorfos, tautómeros, sales y complejos de metal. Las sales y complejos de metal agrícolamente aceptables incluyen, sin limitación, por ejemplo, sales de amonio, sales de ácidos orgánicos e inorgánicos tales como ácido clorhídrico, ácido sulfónico, ácido etanosulfónico, ácido trifluoroacético, ácido metilbencenosulfónico, ácido fosfórico, ácido glucónico, ácido pantoico y otras sales de ácido, y los complejos de metal alcalino y metal alcalinotérreo, por ejemplo, con sodio, potasio, litio, magnesio, calcio y otros metales.

Los procedimientos de la presente invención se afirma que causan que esté presente una cantidad insecticida eficaz de un compuesto de fórmula I para matar o combatir los insectos. Las cantidades insecticidas eficaces preferidas son aquellas que son suficientes para matar el insecto. Está dentro del alcance de la presente invención causar que un compuesto de fórmula I esté presente dentro de insectos poniendo en contacto los insectos con un derivado de ese compuesto, convirtiéndose dicho derivado dentro del insecto en un compuesto de fórmula I. Esta invención incluye el uso de dichos compuestos, que pueden designarse como proinsecticidas.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a composiciones que contienen una cantidad insecticida eficaz de al menos un compuesto de fórmula I con al menos un vehículo compatible con insecticida para el mismo.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a composiciones que contienen una cantidad insecticida eficaz de al menos un compuesto de fórmula I y una cantidad eficaz de al menos un compuesto adicional, con al menos un vehículo compatible con insecticida para el mismo.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a procedimientos de erradicación de insectos mediante la aplicación de una cantidad insecticida eficaz de una composición expuesta anteriormente a un sitio de cosechas tales como, sin limitaciones, cereales, algodón, verduras y frutas, u otras zonas en
5 que los insectos están presentes o se espera que estén presentes.

La presente invención incluye también el uso de los compuestos y composiciones expuestos en la presente memoria para combatir especies de insectos no agrícolas, por ejemplo, termitas de madera seca y termitas subterráneas; así como para el uso como agentes farmacéuticos y
10 composiciones de los mismos. En el campo de la medicina veterinaria, se espera que los compuestos de la presente invención sean eficaces frente a ciertos endo- y ectoparásitos tales como insectos y gusanos que se alimentan de animales. Los ejemplos de dichos parásitos de animales incluyen, sin limitación, *Gastrophilus* sp., *Stomoxys* sp., *Trichodectes* sp., *Rhodnius* sp.,
15 *Ctenocephalides canis* y otras especies.

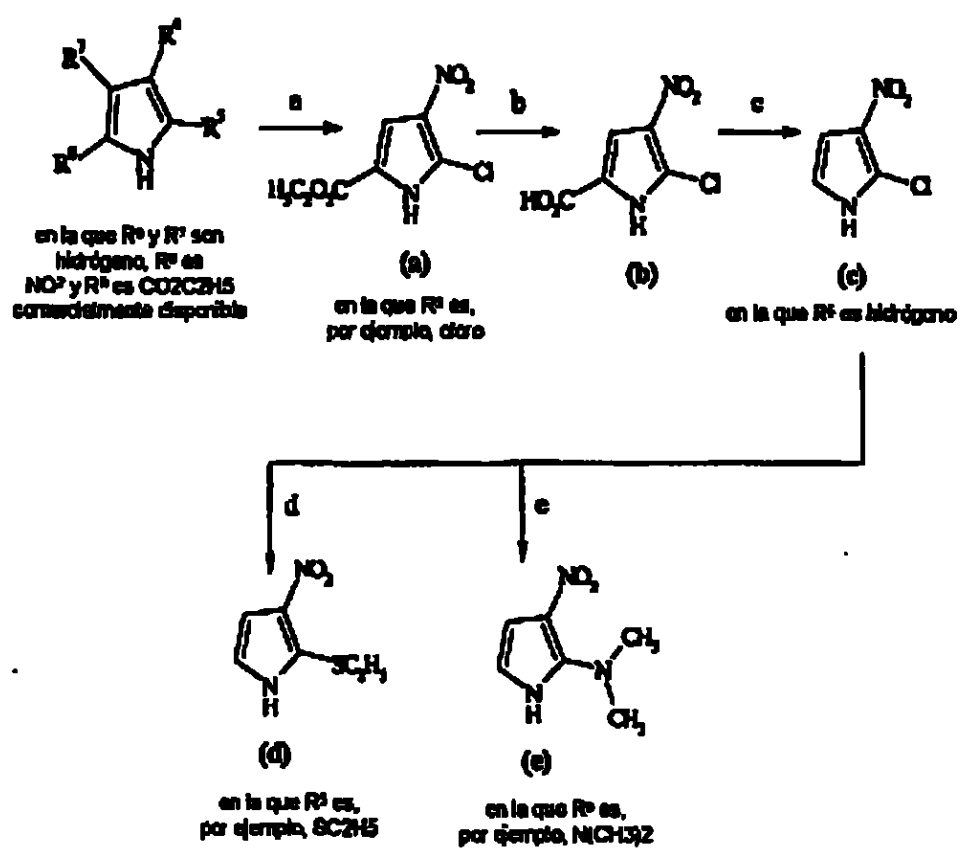
Como se utiliza en esta memoria descriptiva y a menos que se indique otra cosa, los términos sustituyentes "alquilo" y "alcoxi", utilizados solos o como parte de un resto mayor, incluyen cadenas lineales o ramificadas de al menos uno o dos átomos de carbono, según sea apropiado para el sustituyente, y
20 preferiblemente hasta 12 átomos de carbono, más preferiblemente hasta 10 átomos de carbono, lo más preferiblemente hasta 7 átomos de carbono. El término "alquenilo" y "alquinilo", utilizado solo o como parte de un resto mayor, incluye cadenas lineales o ramificadas de al menos dos átomos de carbono que contienen al menos un doble enlace o triple enlace carbono-carbono, y
25 preferiblemente hasta 12 átomos de carbono, más preferiblemente hasta 10

átomos de carbono, lo más preferiblemente hasta 7 átomos de carbono. El término "anillo" designa una estructura de anillo aromático, incluyendo anillos condensados, que tiene 4 a 10 átomos de carbono, por ejemplo, fenilo o naftilo. El término "heteroarilo" designa una estructura de anillo aromático, incluyendo anillos condensados, en la que al menos uno de los átomos es distinto de carbono, por ejemplo, sin limitación, azufre, oxígeno o nitrógeno. El término "análisis de CG" designa análisis de cromatografía de gases de, por ejemplo, una mezcla de reacción química. El término "DMF" designa *N,N*-dimetilformamida. El término "THF" designa tetrahidrofurano. El término "halógeno" o "halo" designa flúor, bromo, yodo o cloro. El término "temperatura ambiente", a menudo abreviado como "TA", por ejemplo con referencia a una temperatura de mezcla de reacción química, designa una temperatura en el intervalo de 20°C a 30°C. El término "insecticida" o "acaricida" designa un compuesto de la presente invención, solo o mezclado con al menos uno de un segundo compuesto, o con al menos un vehículo compatible, que causa la destrucción o la inhibición de la acción de insectos o ácaros.

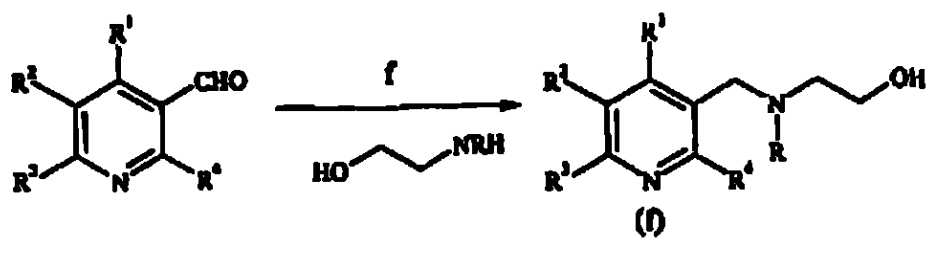
Los compuestos novedosos de fórmula I pueden sintetizarse mediante procedimientos que son individualmente conocidos por un experto en la materia a partir de compuestos intermedios fácilmente disponibles en el comercio.

El esquema 1 siguiente ilustra un procedimiento general para sintetizar derivados de *N,N*-di(heteroarilalquil)amina de fórmula I, entre otros, en la que, por ejemplo, Ar es A (pirid-3-ilo), R¹, R² y R⁴ son hidrógeno y R⁵ es cloro; a es 1; b y c son 0; y R^a, R^b, R^c y R^d son hidrógeno:

Esquema 1

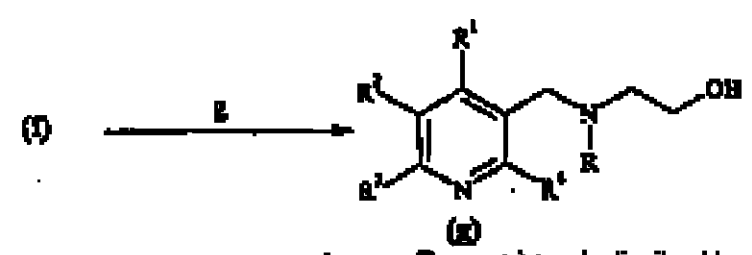


a) SO₂Cl₂/AcOH/80°, b) NaOH ac. al 10%/CH₃OH/80°C, c) Δ/etilenglicol, d) 5 HSC₂H₅/N[C₂H₅][CH(CH₃)₂]₂/100-175°C (microondas), e) HN(CH₃)₂/100°C (microondas)

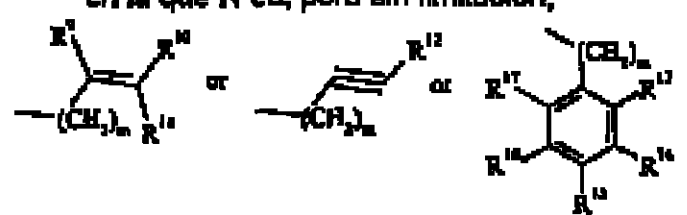


Ar-CHO, en la que Ar es A;
 R¹, R² y R⁴ son hidrógeno,
 y R³ es cloro

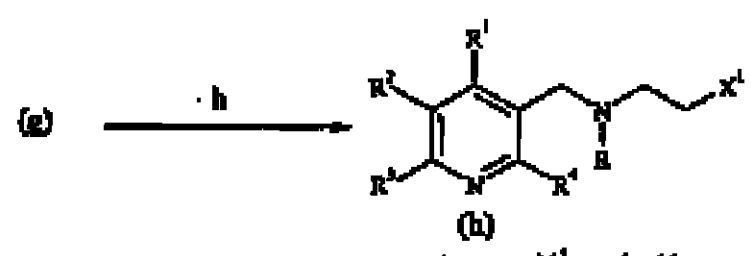
f) $\text{NaBH(OAc)}_3/\text{ClC}_2\text{H}_4\text{Cl}/\text{MgSO}_4/\text{TA}$



en la que R es, però sin limitación,



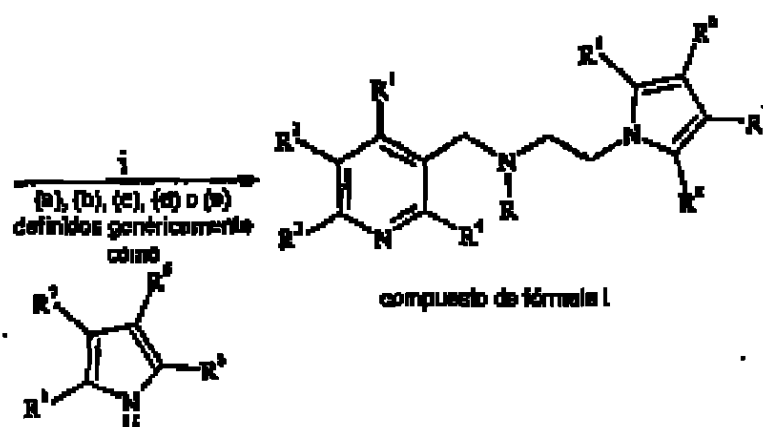
g) 1) $\text{RCHO}/\text{NaBH(OAc)}_3/\text{ClC}_2\text{H}_4\text{Cl}/\text{MgSO}_4/\text{TA}$ o 2) RX (X= halógeno)/ $\text{N}[\text{C}_2\text{H}_5][\text{CH}(\text{CH}_3)_2]/\text{CH}_3\text{CN}/80^\circ\text{C}$



en la que X¹ es halógeno,
por ejemplo Cl

5

10 h) $\text{SOCl}_2/\text{piridina}/\text{CHCl}_3/\text{reflujo}$



1) K_2CO_3 /DMF/80°C

Como se describe en el Esquema 1, en un conjunto de reacciones, se prepararon intermedios heterocíclicos de cinco miembros (a), (b), (c), (d) y (e) mediante procedimientos conocidos por los expertos en la materia (Journal of Antibiotics 1569, 34(12), 1981). Por ejemplo, el compuesto conocido 4-nitropirrol-2-carboxilato de etilo se trató con cloruro de sulfuro en un disolvente ácido apropiado, proporcionando el intermedio clorado (a), que a su vez se redujo en condiciones básicas fuertes, proporcionando el correspondiente intermedio (b), por ejemplo ácido 5-cloro-4-nitropirrol-2-carboxílico. Se calentó después el intermedio (b) a alta temperatura (aproximadamente 190°C) en un disolvente apropiado, proporcionando el correspondiente intermedio descarboxilado (c), por ejemplo 2-cloro-3-nitropirrol. Se utilizó el intermedio (c) directamente para preparar compuestos de fórmula I o se hizo reaccionar para preparar otros intermedios con los que preparar compuestos de fórmula I. Por ejemplo, se trató el intermedio (c) 1) con etilmercaptano en condiciones básicas, proporcionando (d), o 2) con dimetilamina, proporcionando el intermedio (e).

En un segundo conjunto de reacciones, se hizo reaccionar un aldehído

apropiado, por ejemplo, (6-cloro-3-piridil)formaldehído, con un aminoalcohol de longitud de cadena alquilo apropiada tal como 2-aminoetan-1-ol, proporcionando el correspondiente derivado de N-(amino sustituido)alcohol, el intermedio (f). Se hizo reaccionar a su vez el intermedio (f), por ejemplo 2-[(6-cloro-3-piridil)metil]amino)etan-1-ol, 1) con un segundo aldehído apropiado o 2) con un haluro apropiado, proporcionando el correspondiente derivado de N,N-(amino disustituido)alcohol, el intermedio (g). Se halogenó después el intermedio (g) con, por ejemplo, cloruro de tionilo, proporcionando el intermedio (h), por ejemplo [(6-cloro-3-(piridil))metil]-(2-cloroetil)-[(4-metoxifenil)metil]amina.

Se hicieron reaccionar a su vez conjuntamente los intermedios preparados en los conjuntos de reacciones descritos anteriormente en condiciones básicas en un disolvente apropiado a temperatura suave (aproximadamente 80°C). Por ejemplo, se hizo reaccionar el intermedio (c) 2-cloro-3-nitropirrol con el intermedio (h), [(6-cloro-(3-piridil))metil]-(2-cloroetil)-[(4-metoxifenil)metil]amina, proporcionando el compuesto 28, un compuesto de fórmula I. Los ejemplos 1 a 3 expuestos a continuación proporcionan procedimientos detallados mediante los que se prepararon los compuestos de fórmula I.

Un experto en la materia reconocerá, por supuesto, que la formulación y el modo de aplicación de un tóxico pueden afectar a la actividad del material en una aplicación dada. Por tanto, para uso agrícola, los presentes compuestos insecticidas pueden formularse en forma de un gránulo de tamaño de partícula relativamente grande (por ejemplo, de malla de EE.UU. 8/16 o 4/8), de gránulos solubles en agua o dispersables en agua, de polvos para espolvorear, de

polvos humectables, de concentrados emulsionables, de emulsiones acuosas, de soluciones o en cualquier otro tipo conocido de formulaciones útiles agrícolas, dependiendo del modo de aplicación deseada. Ha de entenderse que las cantidades especificadas en esta memoria descriptiva se pretende que sean sólo aproximadas, como si la palabra "aproximadamente" estuviera colocada delante de las cantidades especificadas.

Estas composiciones insecticidas pueden aplicarse en forma de pulverizaciones diluidas en agua o polvos o gránulos a las zonas en las que se desea la supresión de insectos. Estas formulaciones pueden contener desde tan poco como un 0,1%, 0,2% ó 0,5% hasta tanto como un 95% en peso o más del ingrediente activo.

Los polvos son mezclas fluidas del ingrediente activo con sólidos finamente divididos tales como talco, arcillas naturales, tierra de diatomeas, harinas tales como harinas de cáscara de nuez y semilla de algodón, y otros sólidos orgánicos e inorgánicos que actúan como dispersantes y vehículos para el tóxico; estos sólidos finamente divididos tienen un tamaño medio de partícula de menos de aproximadamente 50 micrómetros. Una formulación en polvo típica útil en la presente memoria contiene 1,0 parte o menos del compuesto insecticida y 99,0 partes de talco.

Los polvos humectables, también formulaciones útiles para insecticidas, están en forma de partículas finamente divididas que se dispersan fácilmente en agua u otro dispersante. El polvo humectable se aplica en última instancia al sitio en que se necesita la erradicación de insectos en forma de un polvo seco o de una emulsión en agua u otro líquido. Los vehículos típicos para polvos humectables incluyen tierra de batán, arcillas de caolín, sílice y otros diluyentes

inorgánicos altamente absorbentes fácilmente humedecibles. Los polvos humectables se preparan normalmente para contener aproximadamente 5-80% de ingrediente activo, dependiendo de la absorción del vehículo, y contienen también habitualmente una pequeña cantidad de un agente humectante, dispersante o emulsionante para facilitar la dispersión. Por ejemplo, una formulación de polvo humectable útil contiene 80,0 partes de compuesto insecticida, 17,9 partes de arcilla Palmetto y 1,0 parte de lignosulfonato de sodio y 0,3 partes de políster alifático sulfonado como agentes humectantes. Frecuentemente, se añadirán agente humectante y/o aceite adicional a una mezcla en tanque para facilitar la dispersión sobre el follaje de la planta.

Otras formulaciones útiles para aplicaciones insecticidas son concentrados emulsionables (CE) que son composiciones líquidas homogéneas dispersables en agua u otro dispersante, y pueden consistir enteramente en el compuesto insecticida y un agente emulsionante líquido o sólido, o pueden contener también un vehículo líquido tal como xileno, naftas aromáticas pesadas, isoforona u otros disolventes orgánicos no volátiles. Para aplicación insecticida, estos concentrados se dispersan en agua u otro vehículo líquido y normalmente se aplican en forma de pulverizado a la zona que se va a tratar. El porcentaje en peso del ingrediente activo esencial puede variar según la manera en que se vaya a aplicar la composición, pero en general comprende 0,5 a 95% en peso de ingrediente activo de la composición insecticida.

Las formulaciones fluidas son similares a los CE, excepto que el ingrediente activo se suspenda en un vehículo líquido, generalmente agua. Los fluidos, como los CE, pueden incluir una pequeña cantidad de un tensioactivo, y contendrán típicamente ingredientes activos en el intervalo de 0,5 a 95%,

frecuentemente de 10 a 50% en peso de la composición. Para aplicación, los fluidos pueden estar diluidos en agua u otro vehículo líquido, y se aplican normalmente en forma de un pulverizado a la zona que se va a tratar.

Los agentes humectantes, dispersantes o emulsionantes típicos utilizados en formulaciones agrícolas incluyen, pero sin limitación, los sulfonatos y sulfatos de alquilo y alquilarilo y sus sales de sodio; alquilarilpolialcoholes; alcoholes superiores sulfatados; poli(óxidos de etileno); aceites animales y vegetales sulfonados; aceites de petróleo sulfonados; ésteres de ácido graso de alcoholes polihidroxílicos y los productos de adición a óxido de etileno de dichos ésteres; y el producto de adición de mercaptanos de cadena larga y óxido de etileno. Muchos otros tipos de agentes tensioactivos útiles están disponibles en el comercio. Los agentes tensioactivos, cuando se utilizan, comprenden normalmente 1 a 15% en peso de la composición.

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

Aún otras formulaciones útiles para aplicaciones insecticidas incluyen soluciones sencillas del ingrediente activo en un disolvente en el que sea completamente soluble a la concentración deseada, tal como acetona, naftaleno alquilado, xileno u otros disolventes orgánicos. Las formulaciones granulares, en las que el tóxico está portado por partículas relativamente gruesas, son particularmente útiles para la distribución aérea o para la penetración del follaje de cubierta de la cosecha. Pueden utilizarse también pulverizadores a presión, típicamente aerosoles en los que el ingrediente activo

se dispersa en forma finamente dividida como resultado de la vaporización de un vehículo disolvente dispersante de bajo punto de ebullición. Los gránulos solubles en agua o dispersables en agua son fluidos, no pulverulentos y fácilmente solubles en agua o miscibles con agua. En el uso por el granjero en el campo, las formulaciones granulares, concentrados emulsionables, concentrados fluidos, emulsiones acuosas, soluciones, etc., pueden diluirse con agua proporcionando una concentración de ingrediente activo en el intervalo de aproximadamente 0,1% ó 0,2% a 1,5% ó 2%.

Los compuestos insecticidas y acaricidas activos de esta invención pueden formularse y/o aplicarse con uno o más compuestos adicionales. Dichas combinaciones pueden proporcionar ciertas ventajas tales como, sin limitación, exhibir efectos sinérgicos para una mayor erradicación de las plagas de insectos, reducir las cantidades de aplicación de insecticida, minimizando por tanto cualquier impacto en el medioambiente y la seguridad del trabajador, combatir un espectro más amplio de plagas de insectos, proteger las plantas de cosecha de la fitotoxicidad y mejorar la tolerancia para especies no plagas tales como mamíferos y peces.

Los compuestos adicionales incluyen, sin limitación, otros plaguicidas, reguladores del crecimiento de plantas, fertilizantes, acondicionadores de suelo u otros compuestos químicos agrícolas. Al aplicar un compuesto activo de esta invención, tanto formulado solo como con otros compuestos químicos agrícolas, se emplea por supuesto una cantidad y concentración eficaces del compuesto activo; la cantidad puede variar en el intervalo de, por ejemplo, aproximadamente 0,001 a aproximadamente 3 kg/Ha, preferiblemente 0,03 a aproximadamente 1 kg/Ha. Para uso en el campo, donde hay pérdidas de

insecticidas, pueden emplearse cantidades mayores de aplicación (por ejemplo, cuatro veces las cantidades mencionadas anteriormente).

Cuando los compuestos insecticidas de la presente invención se utilizan en combinación con uno o más compuestos adicionales, por ejemplo, con otros plaguicidas tales como herbicidas, los herbicidas incluyen, sin limitación, por ejemplo: *N*-(fosfonometil)glicina ("glifosato"); ácidos ariloalcanoicos tales como ácido (2,4-diclorofenoxi)acético ("2,4-D"), ácido (4-cloro-2-metilfenoxi)acético ("MCPA"), ácido (+/-)-2-(4-cloro-2-metilfenoxi)propanoico ("MCPP"); ureas tales como *N,N*-dimetil-*N'*-[4-(1-metiletil)fenil]urea ("isoproturón"); imidazolinonas tales como ácido 2-[4,5-dihidro-4-metil-4-(1-metiletil)-5-oxo-1*H*-imidazol-2-il]-3-piridincarboxílico ("imazapir"), un producto de reacción que comprende ácido (+/-)-2-[4,5-dihidro-4-metil-4-(1-metiletil)-5-oxo-1*H*-imidazol-2-il]-4-metilbenzoico y ácido (+/-)-2-[4,5-dihidro-4-metil-4-(1-metiletil)-5-oxo-1*H*-imidazol-2-il]-5-metilbenzoico ("imazametabenz"), ácido (+/-)-2-[4,5-dihidro-4-metil-4-(1-metiletil)-5-oxo-1*H*-imidazol-2-il]-5-etil-3-piridincarboxílico ("imazetapir") y ácido (+/-)-2-[4,5-dihidro-4-metil-4-(1-metiletil)-5-oxo-1*H*-imidazol-2-il]-3-quinolincarboxílico ("imazequín"); difeniléteres tales como ácido 5-[2-cloro-4-(trifluorometil)fenoxi]-2-nitrobenzoico ("acifluorfen"), 5-(2,4-diclorofenoxi)-2-nitrobenzoato de metilo ("bifenox") y 5-[2-cloro-4-(trifluorometil)fenoxi]-*N*-(metilsulfonil)-2-nitrobenzamida ("fomesaféno"); hidroxibenzonitrilos tales como 4-hidroxi-3,5-diiodobenzonitrilo ("ioxinil") y 3,5-dibromo-4-hidroxibenzonitrilo ("bromoxinilo"); sulfonilureas tales como ácido 2-[[[(4-cloro-6-metoxi-2-pirimidinil)amino]carbonil]amino]sulfonil]benzoico ("clorimurón"), 2-cloro-*N*-[[[(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)amino]carbonil]bencenosulfonamida ("aclorosulfurón"), ácido 2-[[[(4,6-

dimetoxi-2-pirimidinil)amino]carbonil]amino]sulfonil]metil]benzoico
 ("bensulfurón"), ácido 2-[[[4,6-dimetoxi-2-
 pirimidinil)amino]carbonil]amino]sulfonil]-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxílico
 ("pirazosulfurón"), ácido 3-[[[(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-
 5 il)amino]carbonil]amino]sulfonil]-2-tiofenocarboxílico ("tifensulfurón") y 2-(2-
 cloroetoxi)-*N*-[[[(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)amino]carbonil]benceno-
 sulfonamida ("triasulfurón"); ácidos 2-(4-aniloxifenoxi)alcanoicos tales como
 ácido (+/-)-2-[4-[(6-cloro-2-benzoxazolil)oxi]fenoxi]propanoico ("fenoxaprop"),
 ácido (+/-)-2-[4-[[5-(trifluorometil)-2-piridinil]oxi]fenoxi]propanoico ("fluazifop"),
 10 ácido (+/-)-2-[4-(6-cloro-2-quinoxalinil)oxi]fenoxi]propanoico ("quizalofop") y
 ácido (+/-)-2-[(2,4-diclorofenoxi)fenoxi]propanoico ("diclofop");
 benzotiadiazinonas tales como 2,2-dióxido de 3-(1-metiletil)-1*H*-1,2,3-
 benzotiadiazin-4(3*H*)-ona ("bentazona"); 2-cloroacetanilidas tales como *N*-
 (butoximetil)-2-cloro-*N*-(2,6-dietilfenil)acetamida ("butaclor"), 2-cloro-*N*-(2-etil-6-
 15 metilfenil)-*N*-(2-metoxi-1-metiletil)acetamida ("metolaclor"), 2-cloro-*N*-
 (etoximetil)-*N*-(2-etil-6-metilfenil)acetamida ("acetoclor") y (*RS*)-2-cloro-*N*-(2,4-
 dimetil-3-líenil)-*N*-(2-metoxi-1-metiletil)acetamida ("dimetenamida"); ácidos
 arenocarboxílicos tales como ácido 3,6-dicloro-2-metoxibenzoico ("dicamba");
 ácidos piridiloxiacéticos tales como ácido [(4-amino-3,5-dicloro-6-fluoro-2-
 20 piridinil)oxi]acético ("fluroxipir"); aniltriazolinonas tales como 1*H*-1,2,4-triazol-1-
 carboxamida ("amicarbazona"), 1,2,4-triazolo[4,3-*a*]piridin-3(2*H*)-ona
 ("azafenidina"), *N*-(2,4-dicloro-5-[4-(difluorometil)-4,5-dihidro-3-metil-5-oxo-1*H*-
 1,2,4-triazol-1-il]fenil)metanosulfonamida ("sulfentrazona") y α,2-dicloro-5-[4-
 (difluorometil)-4,5-dihidro-3-metil-5-oxo-1*H*-1,2,4-triazol-1-il]-4-
 25 fluorobencenopropanoato de etilo ("carfentrazona-etilo"); isoxazolidinonas tales

como 2-[(2-clorofenil)metil]-4,4-dimetil-3-isoxazolina ("clomazona") y otros herbicidas.

Cuando los compuestos insecticidas activos de la presente invención se utilizan en combinación con uno o más compuestos adicionales, por ejemplo, con otros plaguicidas tales como otros insecticidas, los otros insecticidas incluyen, por ejemplo: insecticidas organofosfato tales como clorpirrifos, diazinón, dimetoato, malatión, paratión-metilo y terbufos; insecticidas piretroides tales como fenvalerato, deltametrina, fenpropatrina, ciflutrina, flucitrinato, cipermetrina, alfa-cipermetrina, beta-cipermetrina, zeta-cipermetrina, bifentrina, cihalotrina rasuelta, etofenprox, esfenvalerato, tralometrina, teflutrina, cicloprotrina, betaciflutrina y acrinatrina; insecticidas de carbamato tales como aldecarb, carbarilo, carbofurano y metomilo; insecticidas organoclorados tales como endosulfán, endrina, heptacloro y lindano; insecticidas de benzoilurea tales como diflubenzurón, triflumurón, teflubenzurón, clorfluzurón, flucicloxurón, hexaflumurón, flufenoxurón y lufenurón; y otros insecticidas tales como amitraz, clofentezina, fenpiroximato, hexiazox, espinosad e imidacloprid.

Cuando los compuestos insecticidas de la presente invención se utilizan en combinación con uno o más compuestos adicionales, por ejemplo, con otros plaguicidas tales como fungicidas, los fungicidas incluyen, por ejemplo, fungicidas de benzimidazol tales como benomilo, carbendazima, tiabendazol y tiofanato-metilo; fungicidas de 1,2,4-triazol tales como epoxiconazol, ciproconazol, flusilazol, flutriafol, proclonazol, tebuconazol, triadimefón y triadimenol; fungicidas de anilina sustituida tales como metalaxilo, oxadixilo, procimidona y vinclozolina; fungicidas organofosforados tales como fosetilo,

iprobentfos, pirazofos, edifenfos y tolclorfos-metilo; fungicidas de morfina tales como fenpropimorf, tridemorf y dodemorf; otros fungicidas sistémicos tales como fenarimol, imazalilo, procloraz, tricloclazol y triforina; fungicidas de ditiocarbamato tales como mancozeb, maneb, propineb, zineb y ziram;
5 fungicidas no sistémicos tales como clorotalonilo, diclofluanida, ditianón e iprodiona, captán, dinocap, dodina, fluazinam, gluazatina, PCNB, penciclorón, quintozeno, tricloclamida y validamicina; fungicidas inorgánicos tales como productos de cobre y azufre, y otros fungicidas.

Cuando los compuestos insecticidas activos de la presente invención se
10 utilizan en combinación con uno o más compuestos adicionales, por ejemplo, con otros plaguicidas tales como nematocidas, los nematocidas incluyen, por ejemplo, carbofurano, carbofurano, turbufos, aldecarb, etoprop, fenamfos, oxamilo, isazofos, cadusafos y otros nematocidas.

Cuando los compuestos insecticidas activos de la presente invención se
15 utilizan en combinación con uno o más compuestos adicionales, por ejemplo, con otros materiales tales como reguladores del crecimiento de plantas, los reguladores del crecimiento de plantas incluyen, por ejemplo: hidrazida maleica, clomequat, etefón, giberelina, mepiquat, tidiazón, inabentida, triafentanol, paclobutrazol, uniconazol, DCPA, prohexadiona, trinexapac-etilo y
20 otros reguladores del crecimiento de plantas.

Los acondicionadores de suelo son materiales que, cuando se añaden al suelo, promueven una variedad de beneficios para el crecimiento eficaz de plantas. Los acondicionadores de suelo se utilizan para reducir la compactación del suelo, promover y aumentar la eficacia de drenaje, mejorar la permeabilidad
25 del suelo, promover un contenido de nutrientes de planta óptimo en el suelo, y

promover una mejor incorporación de plaguicida y fertilizante. Cuando los compuestos insecticidas activos de la presente invención se utilizan en combinación con uno o más segundos compuestos, por ejemplo, con otros materiales tales como acondicionadores de suelo, los acondicionadores de suelo incluyen materia orgánica, tal como humus, que promueve la retención de nutrientes catiónicos de planta en el suelo; mezclas de nutrientes catiónicos tales como calcio, magnesio, potasio, sodio y complejos de hidrógeno; o composiciones de microorganismos que promueven condiciones en el suelo favorables para el crecimiento de plantas. Dichas composiciones de microorganismos incluyen, por ejemplo, *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Azotobacter*, *Azospirillum*, *Rhizobium* y *Cyanobacteria* portadas por el suelo.

Los fertilizantes son suplementos alimentarios de plantas que contienen habitualmente nitrógeno, fósforo y potasio. Cuando los compuestos insecticidas activos de la presente invención se utilizan en combinación con uno o más segundos compuestos, por ejemplo, con otros materiales tales como fertilizantes, los fertilizantes incluyen fertilizantes nitrogenados tales como sulfato de amonio, nitrato de amonio y harina de huesos; fertilizantes fosfatados tales como superfosfato, superfosfato triple, sulfato de amonio y sulfato de diamonio; y fertilizantes potasizados tales como muriato de potasa, sulfato de potasio y nitrato de potasio, y otros fertilizantes.

Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente la presente invención pero, por supuesto, no deberían considerarse limitantes en modo alguno de su alcance. Los ejemplos se organizan para presentar protocolos para la síntesis de los compuestos de fórmula I de la presente invención, exponer una lista de dichas especies sintetizadas, y exponer ciertos datos biológicos que indican la

eficacia de dichos compuestos.

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra un protocolo para la preparación de [(6-cloro-(3-piridil))metil]-[2-(2-cloro-3-nitropirrolil)etil]-[4-metoxifenil]metil]amina (compuesto 188)

Etapa A. Síntesis de 2-([(6-cloro-3-piridil)metil]amino)etan-1-ol como Intermedio

Se agitó una mezcla de 20 g (0,142 mol) de (6-cloro-3-piridil)formaldehído y 31,3 g (0,284 mol) de sulfato de magnesio en 800 ml de 1,2-dicloroetano y se añadieron 13,0 g (0,213 mol) de 2-aminoetan-1-ol. Tras terminar la adición, se agitó la mezcla de reacción durante 6 horas y se añadieron 45,1 g (0,213 mol) de triacetoxiborohidruro de sodio. Después de la adición, se agitó la mezcla de reacción durante aproximadamente 72 horas, y después se diluyó con 250 ml de una solución acuosa que comprendía 125 ml de una solución acuosa saturada de cloruro de sodio y 125 ml de agua. Se separó la fase orgánica y se lavó la fase acuosa con 10 porciones de 100 ml de 25% de isopropanol en cloruro de metileno. Se secaron los lavados combinados con sulfato de sodio y se concentraron a presión reducida hasta un residuo. Se purificó el residuo mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice. La elución se llevó a cabo utilizando mezclas de 5% de metanol y 20% de metanol en cloruro de metileno como eluyentes. Se combinaron las fracciones apropiadas y se concentraron a presión reducida, proporcionando 9,8 g del compuesto objeto. El espectro de RMN era consistente con la estructura propuesta.

Etapa b. Síntesis de 2-([(6-cloro-(3-piridil)metil)-[(4-metoxifenil)metil]-

amino)etan-1-ol como intermedio

Se preparó este compuesto de manera análoga a la de la etapa A del ejemplo 1 utilizando 4,9 g (0,026 mol) de 2-[(6-cloro-3-piridil)metil]amino)etan-1-ol, 3,6 g (0,026 mol) de 4-metoxibenzaldehído, 8,3 g (0,039 mol) de triacetoxiborohidruro de sodio y 5,8 g (0,052 mol) de sulfato de magnesio en 200 ml de 1,2-dicloroetano. Se purificó el producto bruto mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice. La elusión se llevó a cabo utilizando 100% de cloruro de metileno y 100% de dietiléter como eluyentes. Se combinaron las fracciones apropiadas y se concentraron a presión reducida, proporcionando 9,3 g del compuesto objeto. El espectro de RMN era consistente con la estructura propuesta.

Etapa C. Síntesis de [(6-cloro-(3-piridil)metil)-(2-cloroetil)-[(4-metoxifenil)metil]amina como intermedio

Se agitó una solución de 6,8 g (0,022 mol) de 2-[(6-cloro-(3-piridil)metil)-[(4-metoxifenil)metil]amino)etan-1-ol en 200 ml de cloroformo y se añadió gota a gota una solución de 2,9 g (0,024 mol) de cloruro de tionilo en 50 ml de cloroformo. Tras terminar la adición, se agitó la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 1 hora y después se calentó a reflujo, donde se agitó durante 2,5 horas. Después de este tiempo, se enfrió la mezcla de reacción a temperatura ambiente y se vertió lentamente en una solución de 100 ml de carbonato de sodio acuoso al 5%. Se separó la fase orgánica y se secó con sulfato de sodio, se filtró y se concentró el filtrado a presión reducida hasta un residuo. Se purificó el residuo mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice. La elusión se llevó a cabo utilizando 2% de dietiléter en cloruro de metileno como eluyente. Se combinaron las fracciones apropiadas y se

concentraron a presión reducida, proporcionando 6,4 g del compuesto objeto. El espectro de RMN era consistente con la estructura propuesta.

Etapas D. Síntesis de 5-cloro-4-nitropirrol-2-carboxilato de etilo como intermedio

5 Se calentó a 80°C una solución agitada de 5,0 g (0,0272 mol) y 4-nitropirrol-2-carboxilato de etilo (comercialmente disponible) y 5,5 g (0,0408 mol) de cloruro de sulfuro en 150 ml de ácido acético, donde se mantuvo durante un periodo de 3,5 horas. Después de este tiempo, se dejó enfriar la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y se agitó durante un periodo
10 de 18 horas. Se concentró la mezcla de reacción a presión reducida hasta un residuo, y se agitó el residuo con 250 ml de acetato de etilo y 100 ml de agua. Se separó la fase orgánica y se lavó con 150 ml de una solución de 75 ml de agua y 75 ml de una solución acuosa saturada de bicarbonato de sodio. Se secó la fase orgánica con sulfato de sodio, se filtró y se concentró el filtrado a
15 presión reducida hasta un residuo. Se purificó el residuo con cromatografía en columna sobre gel de sílice. La elución se llevó a cabo utilizando mezclas de 15% a 20% de dietiléter en hexano como eluyentes. Se combinaron las fracciones apropiadas y se concentraron a presión reducida, proporcionando 2,1 g del compuesto objeto. El espectro de RMN era consistente con la
20 estructura propuesta.

Etapas E. Síntesis de ácido 5-cloro-4-nitropirrol-2-carboxílico como intermedio

Se calentó a 80°C una solución agitada de 0,4 g (0,0018 mol) de 5-cloro-4-nitropirrol-2-carboxilato de etilo y 10 ml (exceso) de una solución acuosa de
25 hidróxido de sodio al 10% en 25 ml de metanol, donde se mantuvo durante un

periodo de 1,5 horas. Después de este tiempo, se enfrió la mezcla de reacción y se eliminó el metanol a presión reducida. Se diluyó el concentrado con 50 ml de agua y 50 ml de acetato de etilo, y se acidificó a un pH de aproximadamente 2,0. Se separó la fase orgánica, se secó con sulfato de sodio, se filtró y se concentró el filtrado a presión reducida hasta un residuo. El rendimiento del compuesto objeto fue de 0,34 g. El espectro de RMN era consistente con la estructura propuesta.

Etapas F. Síntesis de 2-cloro-3-nitropirrol como intermedio

Se calentó a 190°C una solución agitada de 0,34 g (0,0018 mol) de ácido 5-cloro-4-nitropirrol-2-carboxílico en aproximadamente 5 ml de etilenglicol, donde se mantuvo durante un periodo de 1 hora. Después de este tiempo, se enfrió la mezcla de reacción y se diluyó con 20 ml de agua y 25 ml de acetato de etilo. Se separó la fase orgánica y se lavó con 25 ml de acetato de etilo. Se separó la fase orgánica y se lavó con 25 ml de una solución de 12,5 ml de agua y 12,5 ml de una solución acuosa saturada de bicarbonato de sodio. Se secó después la fase orgánica con sulfato de sodio, se filtró y se concentró el filtrado a presión reducida hasta un residuo. Se purificó el residuo mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice. La elución se llevó a cabo utilizando dietiléter como eluyente. Se combinaron las fracciones apropiadas y se concentraron a presión reducida, proporcionando 0,21 g del compuesto objeto. El espectro de RMN era consistente con la estructura propuesta.

Etapas G. Síntesis del compuesto 188

Se calentó a 80°C una solución agitada de 0,38 g (0,00115 mol) de [(6-cloro-(3-piridil))metil]-(2-cloroetil)-[(4-metoxifenil)metil]amina (preparada en las

etapas A-C del presente ejemplo), 0,15 g (0,00100 mol) de 2-cloro-3-nitropirrol y 0,36 g (0,0260 mol) de carbonato de potasio en 20 ml de DMF, donde se agitó durante 3 horas. Después de este tiempo, se enfrió la mezcla de reacción y se concentró a presión reducida hasta un residuo. Se agitó el residuo con 25 ml de agua y 25 ml de acetato de etilo. Se separó la fase orgánica y se secó con sulfato de sodio. Se filtró la mezcla, se absorbió el filtrado en gel de sílice y se sometió a cromatografía en columna. La elución se llevó a cabo utilizando cloruro de metileno como eluyente. Se combinaron las fracciones apropiadas y se concentraron a presión reducida, proporcionando 0,20 g del compuesto 188.

El espectro de RMN era consistente con la estructura propuesta.

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra un protocolo para la preparación de 2-(((6-cloro-(3-piridil))metil)-[2-(2-etil-3-nitropirrolil)etil]amino)etanonitrilo (compuesto 1)

Etapa A Síntesis de 2-(((6-cloro-(3-piridil))metil)-(2-hidroxietilamino)-etanonitrilo como intermedio

Se agitó una solución de 7,5 g (0,0402 mol) de 2-(((6-cloro-(3-piridil))metil)amino)etan-1-ol (preparado como en la etapa A del ejemplo 1) en 100 ml de acetonitrilo y se añadieron 13,0 g (0,1000 mol) de etildisopropilamina, seguidos de 7,4 g (0,0442 mol) de yodoacetoneitrilo. Tras terminar la adición, se calentó la mezcla de reacción a 80°C, donde se mantuvo durante un periodo de 6 horas. Después de este tiempo, se dejó enfriar la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente mientras se agitaba durante un periodo de 18 horas. Se concentró después la mezcla de reacción a presión reducida hasta un residuo. Se disolvió el residuo en cloruro de metileno y se lavó con una porción de 50 ml de carbonato de sodio acuoso al 5% y con una

porción de agua. Se secó la fase orgánica con sulfato de sodio, se filtró y se concentró el filtrado a presión reducida hasta un residuo. Se purificó el residuo mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice. La elusión se llevó a cabo utilizando mezclas de 1% y 2% de metanol en cloruro de metileno como eluyentes. Se combinaron las fracciones apropiadas y se concentraron a presión reducida, proporcionando 8,9 g del compuesto objeto. El espectro de RMN era consistente con la estructura propuesta.

Etapa B. Síntesis de 2-[[[6-cloro-(3-piridil)metil]-(2-cloroetilamino)-etanonitrilo como intermedio

- 10 Se preparó este compuesto de manera análoga a la expuesta en la etapa C del ejemplo 1 utilizando 5,7 g (0,0255 mol) de 2-[[[6-cloro-(3-piridil)metil]-(2-hidroxi-etilamino)-etanonitrilo, 3,2 g (0,0268 mol) de cloruro de tionilo y una gota (catalizador) de piridina en 50 ml de cloroformo. El rendimiento del compuesto objeto fue de 6,0 g. El espectro de RMN era
- 15 consistente con la estructura propuesta.

Etapa C. Síntesis de 2-etiltilo-3-nitropirrol como intermedio

- Utilizando un reactor químico de microondas (CEM Explorer Microwave System, fabricado por CEM Corporation, 3100 Smith Farm Road, Matthews NC, 28106-0200), se dispusieron en un vial de 10 ml apropiado 0,1 g (0,70
- 20 mmol) de 2-cloro-3-nitropirrol (preparado en las etapas D-F del ejemplo 1), 0,5 ml (exceso) de etilmercaptano y 0,2 ml de etildisopropilamina (exceso) en 5 ml de acetonitrilo. Se selló el vial y se dispuso en la cámara de reacción del reactor químico de microondas. A 150 W de potencia, se llevó el reactor de microondas a 100°C durante un periodo de 5 minutos, donde se mantuvo
- 25 durante un periodo de 30 minutos. De manera similar, se llevó el reactor a

150°C, donde se mantuvo durante un periodo de 30 minutos, y finalmente a 175°C, donde se mantuvo durante un periodo de 30 minutos; después de dicho tiempo se consideró completada la reacción. Tras terminar la reacción, se enfrió el reactor de microondas, se retiró del reactor el vial que contenía la
5 mezcla de reacción y se absorbió en gel de sílice. Se sometió después la combinación de gel de sílice-mezcla de reacción a cromatografía en columna. La elución se llevó a cabo utilizando 33% de dietiléter en hexano. Se combinaron las fracciones apropiadas y se concentraron a presión reducida, proporcionando 0,03 g del compuesto objeto. El espectro de RMN era
10 consistente con la estructura propuesta. Se repitió la reacción.

Etapa D. Síntesis del compuesto 1

Se preparó este compuesto de manera análoga a la expuesta en la etapa G del ejemplo 1 utilizando 0,17 g (0,0007 mol) de 2-[[[6-cloro-(3-piridil)metil]-(2-cloroetilamino)etanonitrilo (preparado en las etapas A y B del
15 presente ejemplo), 0,10 g (0,00064 mol) de 2-etil-3-nitropirrol y 0,22 g (0,0016 mol) de carbonato de potasio en aproximadamente 15 ml de DMF. Se purificó el producto bruto mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice. La elución se llevó a cabo utilizando 50% de hexano en dietiléter y 100% de dietiléter como eluyentes. Se combinaron las fracciones apropiadas y se
20 concentraron a presión reducida, proporcionando 0,10 g del compuesto 1. El espectro de RMN era consistente con la estructura propuesta.

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra un protocolo para la preparación de 2-[2-(dimetilamino)-3-nitropirrolil]etil)-[[6-cloro(3-piridil)metil]-(4-clorofenil)metil]amina (compuesto 214)
25

Etapas A Síntesis de 2-[[[6-cloro-(3-piridil)metil]-[(4-clorofenil)metil]amino]etan-1-ol como intermedio

Se preparó este compuesto de manera análoga a la expuesta en la etapa A del ejemplo 1 utilizando 5,0 g (0,0268 mol) de 2-[[[6-cloro-3-piridil)metil]amino]etan-1-ol (preparado en la etapa A del ejemplo 1), 3,8 g (0,0268 mol) de 4-clorobenzaldehído, 8,5 g (0,040 mol) de triacetoxiborohidruro de sodio y 6,5 g (0,053 mol) de sulfato de magnesio en 100 ml de 1,2-dicloroetano. Se purificó el producto bruto mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice. La elución se llevó a cabo utilizando 2% de metanol en cloruro de metileno como eluyente. Se combinaron las fracciones apropiadas y se concentraron a presión reducida, proporcionando 7,9 g del compuesto objeto. El espectro de RMN era consistente con la estructura propuesta.

Etapas B Síntesis de [[6-cloro-(3-piridil)metil]-(2-cloroetil)-[(4-clorofenil)metil]amina como intermedio

Se preparó este compuesto de manera análoga a la expuesta en la etapa C del ejemplo 1 utilizando 8,0 g (0,0193 mol) de 2-[[[6-cloro-(3-piridil)metil]-[(4-clorofenil)metil]amino]etan-1-ol, 2,4 g (0,0203 mol) de cloruro de tionilo y cuatro gotas (catalizador) de piridina en 75 ml de cloroformo. Se purificó el producto bruto mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice. La elución se llevó a cabo utilizando 15% de acetato de etilo en hexano y después 30% de acetato de etilo en hexano como eluyentes. Se combinaron las fracciones apropiadas y se concentraron a presión reducida, proporcionando 5,7 g del compuesto objeto. El espectro de RMN era consistente con la estructura propuesta.

25 Etapas C Síntesis de dimetil-(3-nitropirrol-2-il)amina como intermedio

Se preparó este compuesto de manera análoga a la expuesta en la etapa C del ejemplo 2 utilizando 0,65 g (0,0045 mol) de 2-cloro-3-nitropirrol (preparado en las etapas D-F del ejemplo 1) y 5,0 ml (exceso) de dimetilamina. Se mantuvo a 100°C el reactor químico de microondas durante un periodo de 45 minutos, después de dicho tiempo se consideró completa la reacción. Se purificó el producto bruto mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice. La elusión se llevó a cabo utilizando 25% de hexano en dietiléter, después 100% de dietiléter como eluyentes. Se combinaron las fracciones apropiadas y se concentraron a presión reducida, proporcionando 0,2 g del compuesto objeto. El espectro de RMN era consistente con la estructura propuesta.

Etapa D Síntesis del compuesto 214

Se preparó este compuesto de manera análoga a la expuesta en la etapa G del ejemplo 1 utilizando 0,47 g (0,0014 mol) de [(6-cloro-(3-piridil)metil)-(2-cloroetil)-[(4-clorofenil)metil]amina (preparada en las etapas A y B del presente ejemplo), 0,2 g (0,0013 mol) de dimetil-(3-nitropirrol-2-il)amina y 0,45 g (0,0032 mol) de carbonato de potasio en 20 ml de DMF. Se purificó el producto bruto mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice. La elusión se llevó a cabo utilizando 50% de hexano en dietiléter como eluyente. Se combinaron las fracciones apropiadas y se concentraron a presión reducida, proporcionando 0,05 g de compuesto 214. El espectro de RMN era consistente con la estructura propuesta.

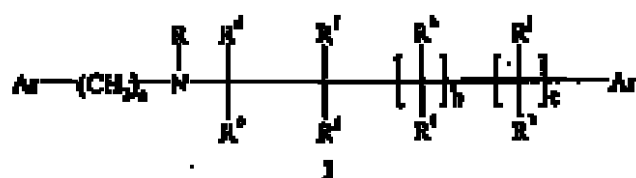
Es bien conocido por el experto en la materia que los compuestos similares a los compuestos de fórmula I de la presente invención pueden contener formas ópticamente activas y racémicas. Es también bien conocido en

la técnica que los compuestos similares a los compuestos de fórmula I pueden
 . contener formas estereoisoméricas, formas tautoméricas y/o exhibir
 polimorfismo. Ha de entenderse que la presente invención abarca cualquier
 forma racémica, ópticamente activa, polimórfica, tautomérica o
 5 estereoisomérica, o mezclas de las mismas. Debe observarse que es bien
 conocido en la técnica cómo preparar formas ópticamente activas, por ejemplo,
 mediante resolución de una mezcla racémica, o mediante síntesis a partir de
 Intermedios ópticamente activos.

La siguiente tabla expone algunos ejemplos adicionales de compuestos
 10 de fórmula I útiles en la presente invención

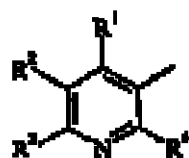
Tabla 1

Derivados de *N,N*-di(heteroarilalkuil)amina insecticidas



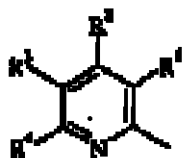
en la que

Ar se selecciona de



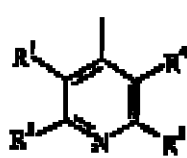
A

pirid-3-ilo



A1

pirid-2-ilo



A2

pirid-4-ilo



B

1,3-tiazol-5-ilo



C

1-metilimi-
dazol-4-ilo



D

1,3-oxazol-5-
ilo



E

1,2,3-
tiadiazol-5-ilo



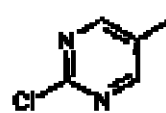
F

1,3,4-oxa-
diazol-2-ilo



G

piridazin-4-ilo



H

2-cloropri-
midin-5-ilo



J

6-cloro-
piridazin-3-ilo



K

2-cloro-
pirazin-5-ilo



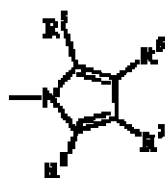
L

3-metiliso-
xazol-5-ilo, y



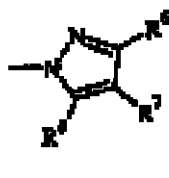
M

oxolan-3-ilo;



N

pirrol-1-ilo



O

pirazol-1-ilo



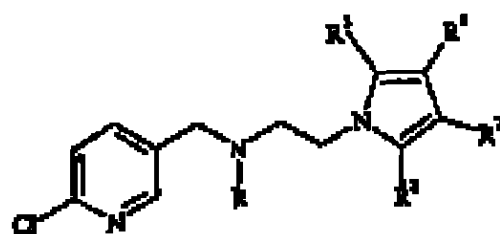
P

imidazol-1-ilo

en la que Ar es A; Ar¹ es N; a es 1; b y c son 0; R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f y R^g son

45

hidrógeno, R³ es cloro;

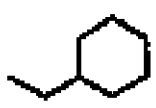
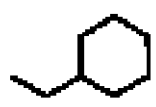
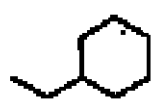
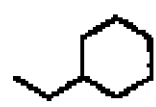
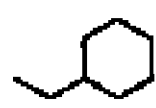
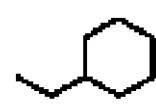
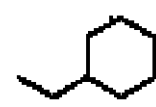
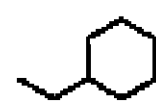
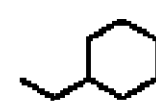
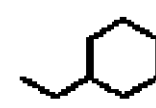
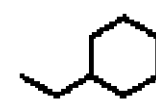
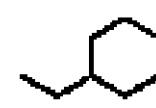
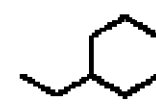


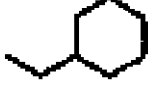
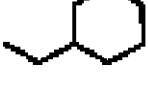
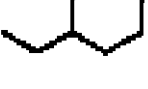
1-1

Nº compuesto	R	R ²	R ³	R ⁷	R ⁸
1	CH ₃ CN	H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
2	CH ₃ CN	H	H	NO ₂	SCH ₃
3	CH ₃ CN	H	H	NO ₂	NHCH ₃
4	CH ₃ CN	H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
5	CH ₃ CN	H	H	NO ₂	OCH ₃
6	CH ₃ CN	H	H	NO ₂	OC ₂ H ₅
7	CH ₃ CN	H	H	NO ₂	NO ₂
8	CH ₃ CN	H	H	NO ₂	Cl
9	CH ₃ CN	H	H	NO ₂	F
10	CH ₃ CN	H	H	NO ₂	Br
11	CH ₃ CN	H	H	CN	SC ₂ H ₅
12	CH ₃ CN	H	H	CN	SCH ₃
13	CH ₃ CN	H	H	CN	NHCH ₃
14	CH ₃ CN	H	H	CN	N(CH ₃) ₂
15	CH ₃ CN	H	H	CN	OCH ₃
16	CH ₃ CN	H	H	CN	OC ₂ H ₅
17	CH ₃ CN	H	H	CN	NO ₂
18	CH ₃ CN	H	H	CN	Cl
19	CH ₃ CN	H	H	CN	F
20	CH ₃ CN	H	H	CN	Br
21	CH ₃ CN	H	H	CF ₃	SC ₂ H ₅
22	CH ₃ CN	H	H	CF ₃	SCH ₃
23	CH ₃ CN	H	H	CF ₃	NHCH ₃
24	CH ₃ CN	H	H	CF ₃	N(CH ₃) ₂
25	CH ₃ CN	H	H	CF ₃	OCH ₃
26	CH ₃ CN	H	H	CF ₃	OC ₂ H ₅
27	CH ₃ CN	H	H	CF ₃	NO ₂
28	CH ₃ CN	H	H	CF ₃	Cl
29	CH ₃ CN	H	H	CF ₃	F
30	CH ₃ CN	H	H	CF ₃	Br
31	CH ₃ C=CH	H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
32	CH ₃ C=CH	H	H	NO ₂	SCH ₃
33	CH ₃ C=CH	H	H	NO ₂	NHCH ₃
34	CH ₃ C=CH	H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
35	CH ₃ C=CH	H	H	NO ₂	OCH ₃
36	CH ₃ C=CH	H	H	NO ₂	OC ₂ H ₅
37	CH ₃ C=CH	H	H	NO ₂	NO ₂
38	CH ₃ C=CH	H	H	NO ₂	Cl
39	CH ₃ C=CH	H	H	NO ₂	F
40	CH ₃ C=CH	H	H	NO ₂	Br
41	CH ₃ C=CH	H	H	CN	SC ₂ H ₅
42	CH ₃ C=CH	H	H	CN	SCH ₃
43	CH ₃ C=CH	H	H	CN	NHCH ₃
44	CH ₃ C=CH	H	H	CN	N(CH ₃) ₂

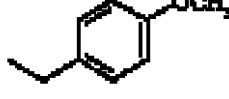
Nº compuesto	R	R ^a	R ^b	R ^c	R ^d
43	CH ₂ C=CH	H	H	CN	OCH ₃
46	CH ₂ C=CH	H	H	CN	OC ₂ H ₅
47	CH ₂ C=CH	H	H	CN	NO ₂
48	CH ₂ C=CH	H	H	CN	Cl
49	CH ₂ C=CH	H	H	CN	F
50	CH ₂ C=CH	H	H	CN	Br
51	CH ₂ C=CH	H	H	CF ₃	SC ₂ H ₅
52	CH ₂ C=CH	H	H	CF ₃	SCl ₂
53	CH ₂ C=CH	H	H	CF ₃	NHCH ₃
54	CH ₂ C=CH	H	H	CF ₃	N(CH ₃) ₂
55	CH ₂ C=CH	H	H	CF ₃	OCH ₃
56	CH ₂ C=CH	H	H	CF ₃	OC ₂ H ₅
57	CH ₂ C=CH	H	H	CF ₃	NO ₂
58	CH ₂ C=CH	H	H	CF ₃	Cl
59	CH ₂ C=CH	H	H	CF ₃	F
60	CH ₂ C=CH	H	H	CF ₃	Br
61	CH ₂ C=CH	H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
62	CH ₂ C=CH	H	H	NO ₂	SCl ₂
63	CH ₂ C=CH	H	H	NO ₂	NHCH ₃
64	CH ₂ C=CH	H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
65	CH ₂ C=CH	H	H	NO ₂	OCH ₃
66	CH ₂ C=CH	H	H	NO ₂	OC ₂ H ₅
67	CH ₂ C=CH	H	H	NO ₂	NO ₂
68	CH ₂ C=CH	H	H	NO ₂	Cl
69	CH ₂ C=CH	H	H	NO ₂	F
70	CH ₂ C=CH	H	H	NO ₂	Br
71	CH ₂ C=CH	H	H	CN	SC ₂ H ₅
72	CH ₂ C=CH	H	H	CN	SCl ₂
73	CH ₂ C=CH	H	H	CN	NHCH ₃
74	CH ₂ C=CH	H	H	CN	N(CH ₃) ₂
75	CH ₂ C=CH	H	H	CN	OCH ₃
76	CH ₂ C=CH	H	H	CN	OC ₂ H ₅
77	CH ₂ C=CH	H	H	CN	NO ₂
78	CH ₂ C=CH	H	H	CN	Cl
79	CH ₂ C=CH	H	H	CN	F
80	CH ₂ C=CH	H	H	CN	Br
81	CH ₂ C=CH	H	H	CF ₃	SC ₂ H ₅
82	CH ₂ C=CH	H	H	CF ₃	SCl ₂
83	CH ₂ C=CH	H	H	CF ₃	NHCH ₃
84	CH ₂ C=CH	H	H	CF ₃	N(CH ₃) ₂
85	CH ₂ C=CH	H	H	CF ₃	OCH ₃
86	CH ₂ C=CH	H	H	CF ₃	OC ₂ H ₅
87	CH ₂ C=CH	H	H	CF ₃	NO ₂
88	CH ₂ C=CH	H	H	CF ₃	Cl
89	CH ₂ C=CH	H	H	CF ₃	F
90	CH ₂ C=CH	H	H	CF ₃	Br
91	CH ₂ C(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
92	CH ₂ C(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	SCl ₂
93	CH ₂ C(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	NHCH ₃
94	CH ₂ C(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
95	CH ₂ C(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	OCH ₃
96	CH ₂ C(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	OC ₂ H ₅
97	CH ₂ C(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	NO ₂
98	CH ₂ C(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	Cl
99	CH ₂ C(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	F

Nº compuesto	R	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸
100	CH ₂ C(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	Br
101	CH ₂ C(CH ₃) ₂	H	H	CN	SC ₂ H ₅
102	CH ₂ C(CH ₃) ₂	H	H	CN	SCH ₃
103	CH ₂ C(CH ₃) ₂	H	H	CN	NHCH ₃
104	CH ₂ C(CH ₃) ₂	H	H	CN	N(CH ₃) ₂
105	CH ₂ C(CH ₃) ₂	H	H	CN	OCH ₃
106	CH ₂ C(CH ₃) ₂	H	H	CN	OC ₂ H ₅
107	CH ₂ C(CH ₃) ₂	H	H	CN	NO ₂
108	CH ₂ C(CH ₃) ₂	H	H	CN	Cl
109	CH ₂ C(CH ₃) ₂	H	H	CN	F
110	CH ₂ C(CH ₃) ₂	H	H	CN	Br
111	CH ₂ C(CH ₃) ₂	H	H	CF ₃	SC ₂ H ₅
112	CH ₂ C(CH ₃) ₂	H	H	CF ₃	SCH ₃
113	CH ₂ C(CH ₃) ₂	H	H	CF ₃	NHCH ₃
114	CH ₂ C(CH ₃) ₂	H	H	CF ₃	N(CH ₃) ₂
115	CH ₂ C(CH ₃) ₂	H	H	CF ₃	OCH ₃
116	CH ₂ C(CH ₃) ₂	H	H	CF ₃	OC ₂ H ₅
117	CH ₂ C(CH ₃) ₂	H	H	CF ₃	NO ₂
118	CH ₂ C(CH ₃) ₂	H	H	CF ₃	Cl
119	CH ₂ C(CH ₃) ₂	H	H	CF ₃	F
120	CH ₂ C(CH ₃) ₂	H	H	CF ₃	Br
121	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
122	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	SCH ₃
123	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	NHCH ₃
124	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
125	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	OCH ₃
126	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	OC ₂ H ₅
127	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	NO ₂
128	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	Cl
129	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	F
130	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	Br
131	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	CN	SC ₂ H ₅
132	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	CN	SCH ₃
133	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	CN	NHCH ₃
134	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	CN	N(CH ₃) ₂
135	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	CN	OCH ₃
136	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	CN	OC ₂ H ₅
137	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	CN	NO ₂
138	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	CN	Cl
139	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	CN	F
140	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	CN	Br
141	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	CF ₃	SC ₂ H ₅
142	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	CF ₃	SCH ₃
143	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	CF ₃	NHCH ₃
144	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	CF ₃	N(CH ₃) ₂
145	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	CF ₃	OCH ₃
146	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	CF ₃	OC ₂ H ₅
147	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	CF ₃	NO ₂
148	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	CF ₃	Cl
149	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	CF ₃	F
150	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	CF ₃	Br
151		H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅

Nº compuesto	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
152		H	H	NO ₂	BCH ₃
153		H	H	NO ₂	NHCH ₃
154		H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
155		H	H	NO ₂	OCH ₃
156		H	H	NO ₂	OC ₂ H ₅
157		H	H	NO ₂	NO ₂
158		H	H	NO ₂	Cl
159		H	H	NO ₂	F
160		H	H	NO ₂	Br
161		H	H	CN	SC ₂ H ₅
162		H	H	CN	SCH ₃
163		H	H	CN	NHCH ₃
164		H	H	CN	N(CH ₃) ₂
165		H	H	CN	OC ₂ H ₅

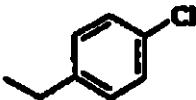
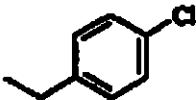
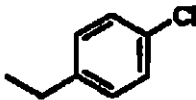
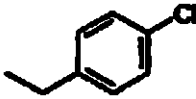
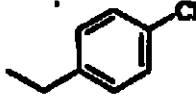
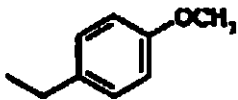
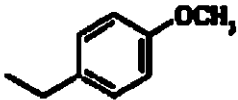
Nº compuesto	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
166		H	H	CN	OC ₂ H ₅
167		H	H	CN	NO ₂
168		H	H	CN	Cl
169		H	H	CN	F
170		H	H	CN	Br
171		H	H	CF ₃	SC ₂ H ₅
172		H	H	CF ₃	SCH ₃
173		H	H	CF ₃	NHCH ₃
174		H	H	CF ₃	N(CH ₃) ₂
175		H	H	CF ₃	OCH ₃
176		H	H	CF ₃	OC ₂ H ₅
177		H	H	CF ₃	NO ₂
178		H	H	CF ₃	Cl
179		H	H	CF ₃	F

Nº compuesto	R	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸
180		H	H	CF ₃	Br
181		H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
182		H	H	NO ₂	SCF ₃
183		H	H	NO ₂	NHCH ₃
184		H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
185		H	H	NO ₂	OCH ₃
186		H	H	NO ₂	OC ₂ H ₅
187		H	H	NO ₂	NO ₂
188		H	H	NO ₂	Cl
189		H	H	NO ₂	F
190		H	H	NO ₂	Br
191		H	H	CN	SC ₂ H ₅
192		H	H	CN	SCF ₃
193		H	H	CN	NHCH ₃

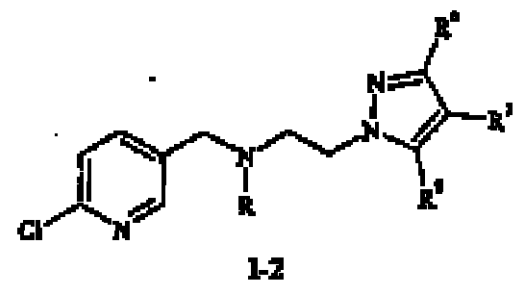
N° compuesto	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
194		H	H	CN	N(CH ₃) ₂
195		H	H	CN	OCH ₃
196		H	H	CN	OC ₂ H ₅
197		H	H	CN	NO ₂
198		H	H	CN	Cl
199		H	H	CN	F
200		H	H	CN	Br
201		H	H	CF ₃	SC ₂ H ₅
202		H	H	CF ₃	SCN ₃
203		H	H	CF ₃	NHCEt ₃
204		H	H	CF ₃	N(CH ₃) ₂
205		H	H	CF ₃	OCH ₃
206		H	H	CF ₃	OC ₂ H ₅
207		H	H	CF ₃	NO ₂

Nº compuesto	R	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸
208		H	H	CF ₃	Cl
209		H	H	CF ₃	F
210		H	H	CF ₃	Br
211		H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
212		H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
213		H	H	NO ₂	NHCH ₃
214		H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
215		H	H	NO ₂	OCH ₃
216		H	H	NO ₂	OC ₂ H ₅
217		H	H	NO ₂	NO ₂
218		H	H	NO ₂	Cl
219		H	H	NO ₂	F
220		H	H	NO ₂	Br
221		H	H	CN	SC ₂ H ₅

Nº compuesto	R	R ²	R ³	R ⁷	R ⁸
222		H	H	CN	SCN ₂
223		H	H	CN	NHCH ₃
224		H	H	CN	N(CH ₃) ₂
225		H	H	CN	OCH ₃
226		H	H	CN	OC ₂ H ₅
227		H	H	CN	NO ₂
228		H	H	CN	Cl
229		H	H	CN	F
230		H	H	CN	Br
231		H	H	CF ₃	SC ₂ H ₅
232		H	H	CF ₃	SCN ₂
233		H	H	CF ₃	NHCH ₃
234		H	H	CF ₃	N(CH ₃) ₂
235		H	H	CF ₃	OCH ₃

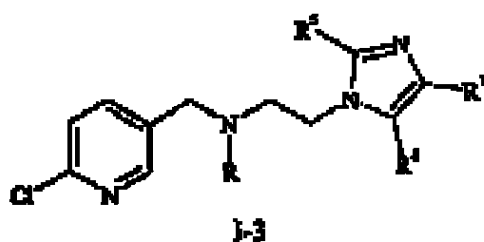
Nº compuesto	R	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸
236		H	H	CF ₃	OC ₂ H ₅
237		H	H	CF ₃	NO ₂
238		H	H	CF ₃	Cl
239		H	H	CF ₃	F
240		H	H	CF ₃	Br
241	C ₂ H ₅	CH ₃	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
242		CH ₃	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
243		CO ₂ CH ₃	H	NO ₂	Cl
244	CH ₃	H	H	NO ₂	Cl
245	CH ₃	H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
246	CH ₂ CN	CH ₃	H	NO ₂	Cl
247	CH ₂ C≡CH	CH ₃	H	NO ₂	Cl
248	CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	Cl
249		H	H	NO ₂	Cl
250	C ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OCH ₃	H	H	NO ₂	Cl
251		H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
252		H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
253	C ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OCH ₃	H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
254	CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
255	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	H	H	NO ₂	Cl

en la que Ar es A; Ar¹ es O; a es 1; b y c son 0; R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f, R^g y R^h son



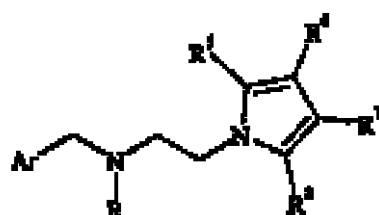
Compd. No.	R	R ^a	R ^b	R ^c
256		Br	NO ₂	Br
257	CH ₂ CN	Br	NO ₂	Br
258	CH ₂ C=CH	Br	NO ₂	Br
259	CH ₂ C(CH ₃) ₂	Br	NO ₂	Br
260	CH ₃	Br	NO ₂	Br
261	CH ₂ CN	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
262	CH ₂ CN	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
263	CH ₂ CN	H	NO ₂	OCH ₃
264	CH ₂ CN	H	NO ₂	Cl
265	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
266	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
267	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	OCH ₃
268	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	Cl
269	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
270	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
271	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	OCH ₃
272	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	Cl
273		H	NO ₂	SC ₂ H ₅
274		H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
275		H	NO ₂	OCH ₃
276		H	NO ₂	Cl

en la que Ar es A; Ar¹ es P; a es 1; b y c son 0; R^d, R^e, R^f, R^g, R^h, Rⁱ, R^j y R^k son hidrógeno y R^l es cloro



N° compuesto	R	R ⁵	R ⁷	R ⁴
277		H	NO ₂	NO ₂
278		H	Cl	NO ₂
279		H	NO ₂	Cl
280	CH ₃	H	Cl	NO ₂
281	CH ₃	H	NO ₂	Cl
282	CH ₂ =CH	H	NO ₂	NO ₂
283	CH=O	H	Cl	NO ₂
284	CH ₂ CN	H	NO ₂	NO ₂
285	CH ₂ CN	H	Cl	NO ₂
286	CH ₂ CN	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
287	CH ₂ CN	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
288	CH ₂ CN	H	NO ₂	OCH ₃
289	CH ₂ CN	H	NO ₂	Cl
290	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
291	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
292	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	OCH ₃
293	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	Cl
294	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
295	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
296	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	OCH ₃
297	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	Cl
298		H	NO ₂	SC ₂ H ₅
299		H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
300		H	NO ₂	OCH ₃
301		H	NO ₂	Cl

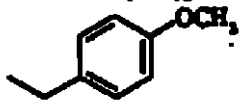
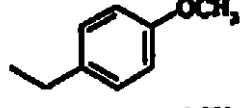
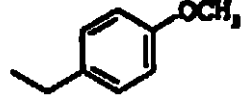
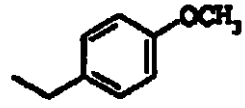
en la qu Ar^1 es N; a es 1, b y c son 0; R^d , R^e , R^f y R^g son hidrógeno:



I-4

Nº compuesto	A ₁	R	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸
302	M	CH ₂ O(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	Cl
303	M	CH ₂ O(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
304	B*	C ₂ H ₅ OCH ₃	H	H	NO ₂	Cl
305	B*		H	H	NO ₂	Cl
306	M	CH ₂ CN	H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
307	M	CH ₂ CN	H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
308	M	CH ₂ CN	H	H	NO ₂	OCH ₃
309	M	CH ₂ CN	H	H	NO ₂	Cl
310	M	CH ₂ C=CH	H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
311	M	CH ₂ C=CH	H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
312	M	CH ₂ C=CH	H	H	NO ₂	OCH ₃
313	M	CH ₂ C=CH	H	H	NO ₂	Cl
314	M	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
315	M	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
316	M	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	OCH ₃
317	M	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	Cl
318	M		H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
319	M		H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
320	M		H	H	NO ₂	OCH ₃
321	M		H	H	NO ₂	Cl
322	B*	CH ₂ CN	H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
323	B*	CH ₂ CN	H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
324	B*	CH ₂ CN	H	H	NO ₂	OCH ₃
325	B*	CH ₂ CN	H	H	NO ₂	Cl
326	D*	CH ₂ C=CH	H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
327	B*	CH ₂ C=CH	H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂

en la que Ar¹ es O; a es 1; b y c son 0, R^d, R^e, R^f y R^g son hidrógeno:

Nº compuesto	Ar	R	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸
328	B*	CH ₂ O=CH	H	H	NO ₂	OCH ₃
329	H*	CH ₂ O=CH	H	H	NO ₂	Cl
330	B*	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
331	B*	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
332	B*	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	OCH ₃
333	B*	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	Cl
334	B*		H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
335	B*		H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
336	B*		H	H	NO ₂	OCH ₃
337	B*		H	H	NO ₂	Cl

* R¹ is Cl

5

10

en la que Ar¹ es P; a es 1; b y c son 0, R^d, R^e, R^f y R^g son hidrógeno:



I-5

Nº compuesto	Ar	R	R ^d	R ^e	R ^f
338	M	CH ₂ CN	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
339	M	CH ₂ CN	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
340	M	CH ₂ CN	H	NO ₂	OCH ₃
341	M	CH ₂ CN	H	NO ₂	Cl
342	M	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
343	M	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
344	M	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	OCH ₃
345	M	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	Cl
346	M	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
347	M	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
348	M	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	OCH ₃
349	M	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	Cl

en la que Ar¹ es N; a y b son 1; c es 0; R^d, R^e, R^f, R^g, R^h y Rⁱ son hidrógeno:

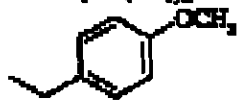
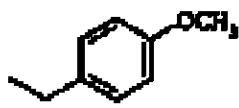
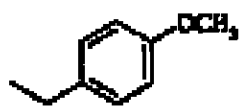
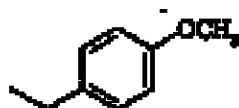
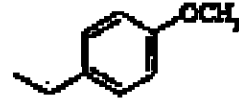
Nº compuesto	Ar	R	R ⁶	R ⁷	R ⁸
350	M		H	NO ₂	SC ₂ H ₅
351	M		H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
352	M		H	NO ₂	OCH ₃
353	M		H	NO ₂	Cl
354	B ^a	CH ₂ CN	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
355	B ^a	CH ₂ CN	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
356	B ^a	CH ₂ CN	H	NO ₂	OCH ₃
357	B ^a	CH ₂ CN	H	NO ₂	Cl
358	B ^a	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
359	B ^a	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
360	B ^a	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	OCH ₃
361	B ^a	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	Cl
362	B ^a	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
363	B ^a	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
364	B ^a	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	OCH ₃
365	B ^a	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	Cl
366	B ^a		H	NO ₂	SC ₂ H ₅
367	B ^a		H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
368	B ^a		H	NO ₂	OCH ₃
369	B ^a		H	NO ₂	Cl

^aR³ es Cl

en la que Ar¹ es O; a y b son 1; c es 0; R^d, R^e, R^f, R^g, R^h y Rⁱ son hidrogeno:

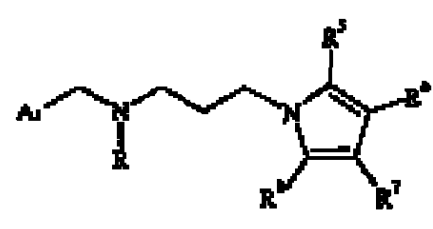
64



Nº compuesto	Ar	R	R ¹	R ²	R ³
370	M	CH ₂ CN	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
371	M	CH ₂ CN	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
372	M	CH ₂ CN	H	NO ₂	OCH ₃
373	M	CH ₂ CN	H	NO ₂	Cl
374	M	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
375	M	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
376	M	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	OCH ₃
377	M	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	Cl
378	M	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
379	M	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
380	M	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	OCH ₃
381	M	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	Cl
382	M		H	NO ₂	SC ₂ H ₅
383	M		H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
384	M		H	NO ₂	OCH ₃
385	M		H	NO ₂	Cl
386	B*	CH ₂ CN	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
387	B*	CH ₂ CN	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
388	B*	CH ₂ CN	H	NO ₂	OCH ₃
389	B*	CH ₂ CN	H	NO ₂	Cl
390	B*	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
391	B*	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
392	B*	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	OCH ₃
393	B*	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	Cl
394	B*	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
395	B*	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
396	B*	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	OCH ₃
397	B*	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	Cl
398	B*		H	NO ₂	SC ₂ H ₅
399	B*		H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
400	B*		H	NO ₂	OCH ₃

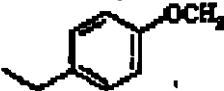
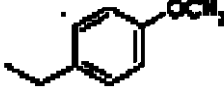
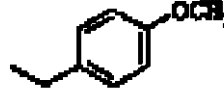
Nº compuesto	Ar	R	R ³	R ⁷	R ⁸
401	B ^a		H	NO ₂	Cl
* R ² is Cl					

"R¹, R² y R⁴ son hidrógeno y R³ es cloro
 en la que Ar¹ es P; a y b son 1; c es 0; R⁸, R⁹, R^d, R^e, R^h y Rⁱ son hidrogeno:



I-7

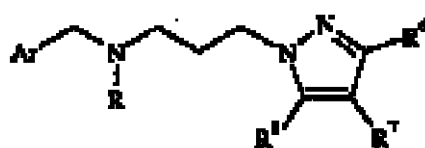
Nº compuesto	Ar	R	R ³	R ⁴	R ⁷	R ⁸
402	A ²²	CH ₂ CN	H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
403	A ²²	CH ₂ CN	H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
404	A ²²	CH ₂ CN	H	H	NO ₂	OCH ₃
405	A ²²	CH ₂ CN	H	H	NO ₂	Cl
406	A ²²	CH ₂ O=CH	H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
407	A ²²	CH ₂ O=CH	H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
408	A ²²	CH ₂ O=CH	H	H	NO ₂	OCH ₃
409	A ²²	CH ₂ O=CH	H	H	NO ₂	Cl
410	A ²²	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
411	A ²²	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
412	A ²²	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	OCH ₃
413	A ²²	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	Cl
414	A ²²		H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
415	A ²²		H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
416	A ²²		H	H	NO ₂	OCH ₃
417	A ²²		H	H	NO ₂	Cl
418	A ²²		H	H	NO ₂	Cl
419	A ²²	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	H	H	NO ₂	Cl

Nº compuesto	Ar	R	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸
420	M	CH ₂ CN	H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
421	M	CH ₂ CN	H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
422	M	CH ₂ CN	H	H	NO ₂	OCH ₃
423	M	CH ₂ CN	H	H	NO ₂	Cl
424	M	CH ₂ O=CH	H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
425	M	CH ₂ O=CH	H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
426	M	CH ₂ O=CH	H	H	NO ₂	OCH ₃
427	M	CH ₂ O=CH	H	H	NO ₂	Cl
428	M	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
429	M	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
430	M	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	OCH ₃
431	M	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	Cl
432	M		H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
433	M		H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
434	M		H	H	NO ₂	OCH ₃
435	M		H	H	NO ₂	Cl
436	B ^a	CH ₂ CN	H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
437	B ^a	CH ₂ CN	H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
438	B ^a	CH ₂ CN	H	H	NO ₂	OCH ₃
439	B ^a	CH ₂ CN	H	H	NO ₂	Cl
440	B ^a	CH ₂ C=CH	H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
441	B ^a	CH ₂ C=CH	H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
442	B ^a	CH ₂ C=CH	H	H	NO ₂	OCH ₃
443	B ^a	CH ₂ C=CH	H	H	NO ₂	Cl
444	B ^a	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
445	B ^a	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
446	B ^a	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	OCH ₃
447	B ^a	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	NO ₂	Cl
448	B ^a		H	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
449	B ^a		H	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
450	B ^a		H	H	NO ₂	OCH ₃
451	B ^a		H	H	NO ₂	Cl

*R³ es Cl

**R¹, R² y R⁴ son hidrógeno y R³ es cloro

en la que Ar¹ es O; a y b son 1; c es 0; R^d, R^e, R^f, R^g, R^h y Rⁱ son hidrogeno:



I-8

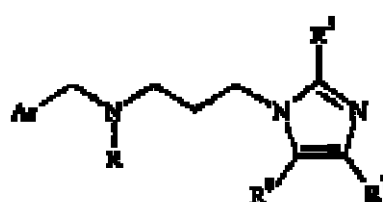
Nº compuesto	Ar	R	R ⁶	R ⁷	R ⁸
452	A ²²	CH ₂ CN	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
453	A ²²	CH ₂ CN	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
454	A ²²	CH ₂ CN	H	NO ₂	OCH ₃
455	A ²²	CH ₂ CN	H	NO ₂	Cl
456	A ²²	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
457	A ²²	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
458	A ²²	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	OCH ₃
459	A ²²	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	Cl
460	A ²²	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
461	A ²²	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
462	A ²²	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	OCH ₃
463	A ²²	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	Cl
464	A ²²		H	NO ₂	SC ₂ H ₅
465	A ²²		H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
466	A ²²		H	NO ₂	OCH ₃
467	A ²²		H	NO ₂	Cl
468	M	CH ₂ CN	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
469	M	CH ₂ CN	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
470	M	CH ₂ CN	H	NO ₂	OCH ₃
471	M	CH ₂ CN	H	NO ₂	Cl
472	M	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
473	M	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
474	M	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	OCH ₃
475	M	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	Cl
476	M	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
477	M	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
478	M	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	OCH ₃
479	M	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	Cl

Nº compuesto	Ar	R	R ⁶	R ⁷	R ⁸
480	M		H	NO ₂	SC ₂ H ₅
481	M		H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
482	M		H	NO ₂	OCH ₃
483	M		H	NO ₂	Cl
484	B*	CH ₂ CN	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
485	B*	CH ₂ CN	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
486	B*	CH ₂ CN	H	NO ₂	OCH ₃
487	B*	CH ₂ CN	H	NO ₂	Cl
488	B*	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
489	B*	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
490	B*	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	OCH ₃
491	B*	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	Cl
492	B*	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
493	B*	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
494	B*	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	OCH ₃
495	B*	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	Cl
496	B*		H	NO ₂	SC ₂ H ₅
497	B*		H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
498	B*		H	NO ₂	OCH ₃
499	B*		H	NO ₂	Cl

*R³ es Cl

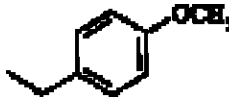
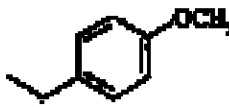
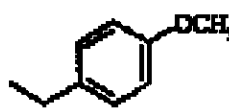
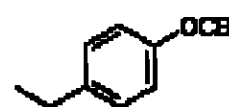
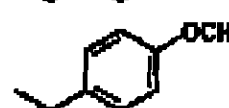
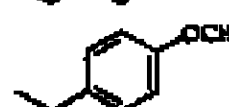
**R¹, R² y R⁴ son hidrógeno y R⁵ es cloro

en la que Ar¹ es P; a y b son 1; c es 0; R^d, R^e, R^f, R^g, R^h y Rⁱ son hidrogeno:



1-9

Nº compuesto	Ar	R	R ³	R ⁴	R ⁵
500	A**	CH ₂ CN	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
501	A**	CH ₂ CN	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
502	A**	CH ₂ CN	H	NO ₂	OCH ₃
503	A**	CH ₂ CN	H	NO ₂	Cl
504	A**	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
505	A**	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
506	A**	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	OCH ₃
507	A**	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	Cl
508	A**	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
509	A**	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
510	A**	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	OCH ₃
511	A**	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	Cl
512	A**		H	NO ₂	SC ₂ H ₅
513	A**		H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
514	A**		H	NO ₂	OCH ₃
515	A**		H	NO ₂	Cl
516	M	CH ₂ CN	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
517	M	CH ₂ CN	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
518	M	CH ₂ CN	H	NO ₂	OCH ₃
519	M	CH ₂ CN	H	NO ₂	Cl
520	M	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
521	M	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
522	M	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	OCH ₃
523	M	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	Cl
524	M	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
525	M	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	N(CH ₃) ₂
526	M	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	OCH ₃
527	M	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	Cl
528	M		H	NO ₂	SC ₂ H ₅

Nº compuesto	Ar	R	R ⁵	R ²	R ⁴
529	M		H	NO ₂	N(CH ₂) ₃
530	M		H	NO ₂	OCH ₃
531	M		H	NO ₂	Cl
532	B*	CH ₂ CN	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
533	B*	CH ₂ CN	H	NO ₂	N(CH ₂) ₂
534	B*	CH ₂ CN	H	NO ₂	OCH ₃
535	B*	CH ₂ CN	H	NO ₂	Cl
536	B*	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
537	B*	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	N(CH ₂) ₂
538	B*	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	OCH ₃
539	B*	CH ₂ C=CH	H	NO ₂	Cl
540	B*	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	SC ₂ H ₅
541	B*	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	N(CH ₂) ₂
542	B*	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	OCH ₃
543	B*	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	Cl
544	B*		H	NO ₂	SC ₂ H ₅
545	B*		H	NO ₂	N(CH ₂) ₂
546	B*		H	NO ₂	OCH ₃
547	B*		H	NO ₂	Cl

*R⁵ es Cl

**R¹, R² y R⁴ son hidrógeno y R³ es cloro

La siguiente tabla expone los datos de caracterización física de ciertos
 5 compuestos de fórmula I de la presente invención:

Tabla 2:

Caracterización de compuesto de derivados de *N,N*-di(heteroarilalquil)amina
insecticidas

	Fórmula molecular	Punto de fusión (°C) de sólidos o estado físico
1	$C_{15}H_{15}ClN_5O_2S$	JARABE
4	$C_{15}H_{15}ClN_5O_2$	ACEITE
8	$C_{14}H_{13}Cl_2N_5O_2$	SÓLIDO
18	$C_{15}H_{13}Cl_2N_5$	SÓLIDO
31	$C_{17}H_{15}ClN_4O_2S$	ACEITE
34	$C_{17}H_{20}ClN_5O_2$	ACEITE
38	$C_{15}H_{14}Cl_2N_4O_2$	ACEITE
48	$C_{15}H_{14}Cl_2N_4$	SÓLIDO
81	$C_{15}H_{27}ClN_4O_2S$	ACEITE
94	$C_{19}H_{28}ClN_5O_2$	ACEITE
98	$C_{17}H_{22}Cl_2N_4O_3$	ACEITE
121	$C_{18}H_{28}ClN_4O_2S$	ACEITE
128	$C_{16}H_{28}Cl_2N_4O_2$	ACEITE
151	$C_{21}H_{28}ClN_4O_2S$	ACEITE
158	$C_{19}H_{24}Cl_2N_4O_2$	ACEITE
188	$C_{20}H_{20}Cl_2N_4O_3$	JARABE
214	$C_{21}H_{23}Cl_2N_6O_2$	JARABE
241	$C_{17}H_{23}ClN_4O_2S$	ACEITE
242	$C_{22}H_{26}ClN_4O_2S$	JARABE

159
159

243	$C_{22}H_{22}Cl_2N_4O_5$	99-103
244	$C_{18}H_{14}Cl_2N_4O_7$	ACEITE
245	$C_{19}H_{18}ClN_4O_2S$	ACEITE
246	$C_{15}H_{15}Cl_2N_5O_2$	SÓLIDO
247	$C_{10}H_{10}Cl_2N_4O_2$	ACEITE
248	$C_{16}H_{18}Cl_2N_4O_2$	ACEITE
249	$C_{16}H_{18}Cl_2N_4O_2$	ACEITE
250	$C_{17}H_{22}Cl_2N_4O_4$	ACEITE
251	$C_{18}H_{23}ClN_4O_2S$	ACEITE
252	$C_{18}H_{24}ClN_5O_2$	ACEITE
253	$C_{18}H_{27}ClN_4O_4S$	ACEITE
254	$C_{17}H_{23}ClN_4O_2S$	ACEITE
255	$C_{18}H_{20}Cl_2N_4O_3$	ACEITE
256	$C_{13}H_{18}Br_2ClN_6O_3$	ACEITE
257	$C_{13}H_{11}Br_2ClN_6O_2$	133-136
258	$C_{14}H_{12}Br_2ClN_5O_2$	ACEITE
259	$C_{15}H_{20}Br_2ClN_5O_2$	ACEITE
260	$C_{12}H_{12}Br_2ClN_5O_2$	ACEITE
277	$C_{18}H_{18}Cl_2N_6O_4$	SÓLIDO PEGAJOSO
278	$C_{18}H_{18}Cl_2N_5O_3$	114-116
279	$C_{16}H_{18}Cl_3N_6O_2$	SÓLIDO PEGAJOSO
280	$C_{12}H_{13}Cl_2N_5O_2$	ACEITE
281	$C_{12}H_{13}Cl_2N_5O_2$	ACEITE
282	$C_{14}H_{13}ClN_5O_4$	SÓLIDO PEGAJOSO

283	$C_{14}H_{13}Cl_2N_5O_2$	ACEITE
284	$C_{13}H_{12}ClN_7O_4$	110-113
285	$C_{13}H_{12}Cl_2N_5O_2$	83-87
289	$C_{13}H_{12}Cl_2N_8O_2$	108-112
293	$C_{14}H_{13}Cl_2N_5O_2$	55-57
302	$C_{15}H_{25}ClN_3O_3$	ACEITE
303	$C_{13}H_{31}N_3O_3S$	ACEITE
304	$C_{13}H_{16}Cl_2N_4O_3S$	ACEITE
305	$C_{14}H_{15}Cl_2N_4O_2S$	ACEITE
329	$C_{13}H_{12}Cl_2N_4O_2S$	ACEITE
409	$C_{15}H_{18}Cl_2N_4O_2$	ACEITE
418	$C_{17}H_{20}Cl_3N_4O_2$	ACEITE
419	$C_{16}H_{20}Cl_2N_4O_2$	ACEITE

Se evaluó en los candidatos a insecticida la actividad insecticida observando la mortalidad en una población de pulgones del algodón (*Aphis gossypii*) en plantas de algodón tratadas en comparación con poblaciones similares de pulgones del algodón en plantas no tratadas. Se realizaron estos 5 ensayos de la siguiente manera;

Para cada cantidad de aplicación de compuesto de ensayo, se seleccionaron para el ensayo dos plántulas de algodón (*Gossypium hirsutum*) de 7 a 10 días cultivadas en tiestos de 7,6 cm de diámetro. Se infestó cada planta con aproximadamente 120 pulgones del algodón adultos disponiendo 10 sobre cada planta de ensayo cortes de hojas de plantas de algodón cultivadas en una colonia de pulgones del algodón. Una vez infestadas, se mantuvieron las plantas de ensayo durante hasta aproximadamente 12 horas para permitir

el traslado completo de los pulgones a la planta de ensayo. Se preparó una solución que comprendía 1.000 partes por millón (ppm) de cada compuesto de ensayo disolviendo 10 mg del compuesto de ensayo en 1 ml de acetona. Se diluyó después cada solución con 9 ml de una solución de 0,03 ml de polioxietilen(10)isooctilfeniléter en 100 ml de agua. Fueron necesarios aproximadamente 2,5 ml de solución de cada compuesto de ensayo para pulverizar cada ejemplar de planta de ensayo (5 ml totales para cada compuesto de ensayo). En caso necesario, se diluyó en serie la solución de 1.000 ppm de compuesto de ensayo con una solución de 10% de acetona y 300 ppm de polioxietilen(10)isooctilfeniléter en agua, proporcionando soluciones de cada compuesto de ensayo para cantidades menores de aplicación, por ejemplo, 300 ppm, 100 ppm, 30 ppm ó 10 ppm. Se pulverizó cada ejemplar de planta de ensayo con las soluciones de compuesto de ensayo hasta derrame de ambas superficies superior e inferior de las hojas. Se pulverizaron todas las plantas de ensayo utilizando un atomizador DeVilbiss modelo 152 (Sunrise Medical, Carlsbad, CA) a una presión de aproximadamente 0,63-0,74 kg/cm² desde una distancia de aproximadamente 30,5 cm de las plantas de ensayo. Con fines comparativos, se pulverizó también una solución de 10% de acetona y 300 ppm de polioxietilen(10)isooctilfeniléter en agua que no contenía compuesto de ensayo sobre plantas de ensayo control. Tras terminar de pulverizar las soluciones de compuesto de ensayo y la solución que no contenía compuesto de ensayo, se dejaron secar las plantas. Tras terminar de secar, se dispusieron las plantas de ensayo y control en una bandeja que contenía aproximadamente 2,5 cm de agua, donde se mantuvieron en una cámara de crecimiento durante 72 horas.

Después de este tiempo, se evaluó en cada planta la mortalidad porcentual causada por el compuesto de ensayo en comparación con la población d pulgones que infestaba las plantas de ensayo antes del tratamiento con compuesto de ensayo. Se designaba que un compuesto de ensayo poseía actividad insecticida (AI) si había de 40% a 75% de mortalidad de pulgones de algodón en plantas pulverizadas con ese compuesto. Si había un 75% de mortalidad o más del pulgón del algodón, se designaba que el compuesto de ensayo era más activo como insecticida (A). Si había un 40% de mortalidad o menos del pulgón del algodón, el compuesto de ensayo se denominaba inactivo (I).

Se proporciona en las Tablas 3 y 3A una evaluación de la actividad insecticida a las cantidades de aplicación seleccionadas de este ensayo. Los compuestos de ensayo de fórmula I se identifican mediante números que corresponden a los de la Tabla 1.

Tabla 3

Los siguientes compuestos de la presente invención redujeron la población de pulgones del algodón en al menos un 75% cuando se aplicaron en una cantidad de aplicación de 300 ppm o menos

Nº comp.	Nº comp.	Nº comp.	Nº comp.	Nº comp.	Nº comp.	Nº comp.	Nº comp.	Nº comp.	Nº comp.
1	4	31	34	38	91	94	98	121	128
199	214	241	242	244	245	247	248	249	250
251	252	263	264	265	281	304	305	329	409
418	419								

Tabla 3A

Los siguientes compuestos de la presente invención redujeron la población de pulgones del algodón en 40% a 75% cuando se aplicaron en una cantidad de aplicación de 300 ppm o menos

Nº	Nº	Nº	Nº	Nº	Nº	Nº	Nº	Nº	Nº
comp.	comp.	comp.	comp.	comp.	comp.	comp.	comp.	comp.	comp.
8	151	269	277	278	293	302			

5 Se evaluó también en los candidatos a insecticida la actividad insecticida de pulgones del algodón observando la mortalidad en una población de pulgones del algodón (*Aphis gossypii*) en discos de hoja de planta de algodón tratados en comparación con poblaciones similares de pulgón del algodón en discos de hoja de planta no tratados. Se realizaron estos ensayos de la
10 siguiente manera:

Se prepararon plantas de algodón (*Gossypium hirsutum*) de 3 semanas a 1 mes para infestación retirando por corte los cotiledones y el nuevo crecimiento de hoja verdadera, dejando las dos hojas verdaderas más antiguas. Para infestar, se desraizaron dos plantas de algodón de 7 a 10 días
15 cultivadas en una colonia de pulgones del algodón y se alojaron en el ápice del tallo donde los tallos de las dos hojas verdaderas se encuentran con el tallo principal. Una vez infestadas, se mantuvieron las plantas de ensayo durante hasta aproximadamente 12 horas para permitir el traslado completo de los pulgones a las hojas de la planta de ensayo. Se rellenaron los pocillos de
20 bandejas de 128 pocillos transparentes (CO-International, Pittman, Nueva Jersey) con 1 ml de una solución acuosa caliente de agar al 3%, y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Se retiraron de las plantas las hojas de

algodón infestadas con pulgones y se dispusieron dadas la vuelta en una plataforma de corte. Se cortaron discos circulares de las hojas infestadas y se dispusieron dadas la vuelta sobre el gel de agar enfriado, un disco por pocillo. Se inspeccionó visualmente cada disco de hoja para asegurar que estaban
5 presentes un mínimo de 10 pulgones vivos. Se preparó una solución madre 50 mM del compuesto de ensayo disolviendo la cantidad apropiada del compuesto de ensayo en DMSO. Se preparó una solución que comprendía 1.000 partes por millón (ppm) de cada compuesto de ensayo disolviendo 10 µl de la solución madre en 140 µl de una solución acuosa al 0,003% de KinetiC® (un
10 coadyuvante humectante/extensor/penetrante no iónico). En caso necesario, se diluyó en serie la solución de 1.000 ppm de compuesto de ensayo con una solución de 66 ml de DMSO y 30 µl de KinetiC® en 934 ml de agua (solución de dilución), proporcionando soluciones de cada compuesto de ensayo para cantidades menores de aplicación, por ejemplo, 300 ppm, 100 ppm, 30 ppm o 10
15 ppm. Se pulverizó cada ejemplar de disco de planta de ensayo con 10 µl de la solución de ensayo a aproximadamente 55,16 kPa durante un 1 s. Con fines comparativos, se pulverizaron también una solución acuosa al 0,003% d KinetiC® que no contenía compuesto de ensayo y la solución diluyente que no contenía compuesto de ensayo sobre discos de planta de ensayo. Tras
20 terminar de pulverizar las soluciones de compuesto de ensayo y las soluciones que no contenían compuesto de ensayo, se dejaron secar los discos de planta. Tras terminar de secar, se cubrieron las bandejas de ensayo con una película de plástico. Se hicieron tres rendijas en la película sobre cada pocillo para permitir entrar el aire en cada pocillo. Se dispusieron las bandejas de ensayo
25 en una blocámara (25°C, 16 horas de luz, 8 horas de oscuridad y 35-40% de

humedad relativa) durante 3 días. Después de este tiempo, se evaluó en cada disco de planta la mortalidad porcentual causada por el compuesto de ensayo comparando con la población de pulgones que infestaba los discos de planta de ensayo que no contenían compuesto de ensayo. Se designó que un compuesto de ensayo poseía actividad insecticida (AI) si había de 40% a 75% de mortalidad de pulgones del algodón en plantas pulverizadas con se compuesto. Si había un 75% de mortalidad o más de pulgones del algodón, se designaba que el compuesto de ensayo era más activo como insecticida (A). Si había un 40% de mortalidad o menos del pulgón del algodón, el compuesto de ensayo se denominaba inactivo (I).

Se proporciona en la Tabla 3B una evaluación de la actividad insecticida a cantidades de aplicación seleccionadas de este ensayo. Los compuestos d ensayo de fórmula I se identifican mediante números que corresponden a los de la Tabla 1.

Tabla 3B

Los siguientes compuestos de la presente invención redujeron la población de pulgones del algodón en discos de hoja tratados en 40% a 100% cuando se aplicaron en una cantidad de aplicación de 300 ppm o menor.

Nº compuesto	Nº compuesto	Nº compuesto	Nº compuesto
155	245	282	285

Se evaluó la actividad de los candidatos a insecticida frente al gusano de la yema del tabaco (*Heliothis virescens* [Fabricius]) en un ensayo de dieta tratada en superficie.

En este ensayo, se pipeteó 1 ml de dieta artificial basada en germen de trigo fundida (65-70°C) en cada pocillo de una placa multipocillos de 4 x 8 (24

pocillos) (n° ID 430345-15,5 mm diámetro x 17,8 mm de profundidad; Corning Costar Corp., One Alewife Center, Cambridge, MA 02140). Se dejó enfriar la dieta hasta temperatura ambiente antes del tratamiento con candidato a insecticida.

5 Para la determinación de la actividad insecticida, se prepararon soluciones de los candidatos a insecticida para ensayo utilizando un Packard 204DT Multiprobe® Robotic System (Packard Instrument Company, 800 Research Parkway, Meriden, CT 06460), en el que el robot diluyó primero una solución patrón de candidato a insecticida 50 mM en DMSO con una solución
10 de agua/acetona 1:1 (v/v) a una relación de 1:7 de solución madre a agua/acetona. Posteriormente, el robot pipeteó 40 µl de la solución así preparada sobre la superficie de la dieta en cada uno de los tres pocillos de la placa multipocillos de 24. Se repitió el proceso con soluciones de otros siete
15 candidatos a insecticida. Una vez tratados, se permitieron secar los contenidos de la placa multipocillos, dejando 0,25 mmol de candidato a insecticida sobre la superficie de la dieta, o una concentración 0,25 mM. Se incluyeron también en este ensayo controles no tratados apropiados que contenían sólo DMSO sobre la superficie de la dieta.

20 Para evaluaciones de la actividad insecticida de un candidato a insecticida a cantidades variables de aplicación, se estableció el ensayo como se describe anteriormente, utilizando submúltiplos de la solución patrón de candidato a insecticida 50 mM en DMSO. Por ejemplo, se diluyó la solución patrón 50 mM por el robot con DMSO, proporcionando 5, 0,5, 0,25, 0,05, 0,005, 0,0005 mM, o soluciones más diluidas del candidato a insecticida. En estas
25 evaluaciones, había seis ejemplares de cada cantidad de aplicación dispuestos

sobre la superficie de la dieta en la placa multipocillos de 24, para un total de cuatro cantidades de aplicación de candidato a insecticida en cada placa.

Se dispuso en cada pocillo de la placa de ensayo una larva de gusano de la yema del tabaco de segunda etapa, cada una de aproximadamente 5 mg de peso. Después de disponer las larvas en cada pocillo, se selló la placa con cinta adhesiva de Polyfilm transparente. Se perforó la cinta sobre cada pocillo para asegurar un suministro de aire adecuado. Se mantuvieron después las placas en una cámara de crecimiento a 25°C y 60% de humedad relativa durante 5 días (luz 14 horas/día).

Después del período de exposición de 5 días a actividad insecticida, se evaluó la actividad insecticida para cada cantidad de aplicación. Se designaba que un compuesto de ensayo poseía actividad insecticida (AI) si había de 40% a 75% de mortalidad del gusano de la yema del tabaco en dieta tratada con ese compuesto. Si había un 75% de mortalidad o más del gusano de la yema del tabaco, se designaba que el compuesto de ensayo era más activo como insecticida (A). Si había un 40% de mortalidad o menos del gusano de la yema del tabaco, el compuesto de ensayo se denominaba Inactivo (I).

Se proporcionan en la Tabla 4 los datos de actividad insecticida a las cantidades de aplicación seleccionadas de este ensayo. Los compuestos de ensayo de fórmula I se identifican mediante números que corresponden a los de la Tabla 1.

Tabla 4

Los siguientes derivados de *N,N*-di(heteroarilalquil)amina redujeron la población de gusano de la yema del tabaco (*Heliothis virescens* [Fabricius]) cuando se aplicaron a la superficie de dieta en un 75% o más

168
168

Nº compuesto	Nº compuesto	Nº compuesto	Nº compuesto
30	214	244	245
251			

La concentración del candidato a insecticida sobre la superficie de la dieta es de 0,25 mM.

Se evaluó la actividad insecticida de los candidatos a insecticida observando la mortalidad de una población de moscas blancas de la hoja plateada (*Bemisia argentifolii*) sobre cotiledones de planta de algodón tratados en comparación con poblaciones similares de moscas blancas de la hoja plateada sobre cotiledones de planta de algodón no tratados. Se realizaron estos ensayos de la siguiente manera:

Para cada cantidad de aplicación de compuesto de ensayo, se seleccionaron dos plántulas de algodón de 4 a 6 días (*Gossypium hirsutum*) cultivadas en tiestos de 7,6 cm de diámetro para el ensayo. Se pulverizó cada planta con una solución de ensayo que comprendía 300 partes por millón (ppm) o menos de cada compuesto de ensayo, preparada disolviendo 12 mg del compuesto de ensayo en 4 ml de acetona. Se diluyó después cada solución con 38 ml de un tensioactivo y se preparó la solución acuosa disolviendo 0,03 g de tensioactivo Triton X-100® en 100 ml de agua destilada, proporcionando una solución madre de ensayo de 300 ppm. Fueron necesarios aproximadamente 2,5 ml de solución de cada compuesto de ensayo para pulverizar cada ejemplar de planta de ensayo (5 ml en total para cada compuesto de ensayo). En caso necesario, se diluyó la solución de 300 ppm de compuesto de ensayo con una solución de 10% de acetona y 300 ppm d tensioactivo Triton X-100® en agua, proporcionando soluciones de cada

compuesto de ensayo para cantidades de aplicación inferiores, por ejemplo, 100 ppm, 30 ppm o 10 ppm. Se pulverizó cada ejemplar de planta de ensayo con las soluciones de compuesto de ensayo hasta derrame de ambas superficies superior e inferior de las hojas. Se pulverizaron todas las plantas de ensayo utilizando un atomizador DeVilbiss modelo 152 (Sunrise Medical, Carlsbad, CA) a una presión de aproximadamente 0,63-0,74 kg/cm² desde una distancia de aproximadamente 30,5 cm de las plantas de ensayo. Tras terminar de pulverizar las soluciones de compuesto de ensayo y la solución que no contiene compuesto de ensayo, se permitieron secar las plantas. Tras terminar de secar, se extrajeron las plantas de la superficie del suelo y se dispusieron en una copa de plástico de 28,34 g que contenía un papel de filtro de 2,5 cm humedecido con 50 µl de agua destilada. Se añadieron moscas blancas (25-50) a cada copa y se dispuso una tapa sobre cada una. Se mantuvieron las copas de ensayo en una cámara de crecimiento durante 72 horas a 70% de humedad relativa (luz 12 horas/día). Después de este tiempo, se evaluó en cada ensayo la mortalidad porcentual causada por el compuesto de ensayo en comparación con la población de moscas blancas que infestaba las plantas de ensayo. Se designaba que un compuesto de ensayo posea actividad insecticida (AI) si había de 40% a 75% de mortalidad de pulgones de algodón en plantas pulverizadas con ese compuesto. Si había un 75% de mortalidad o más del pulgón del algodón, se designaba que el compuesto de ensayo era más activo insecticida (A). Si había un 40% de mortalidad o menos del pulgón del algodón, el compuesto de ensayo se denominaba inactivo (I).

Se proporciona en la Tabla 5 una evaluación de la actividad insecticida a las cantidades de aplicación seleccionadas de este ensayo. Los compuestos de

ensayo de fórmula I se identifican mediante números que corresponden a los de la Tabla 1.

Tabla 5

Los siguientes compuestos de la presente invención redujeron la población de mosca blanca de la hoja plateada (*Bemisia argentifolii*) en al menos un 75% cuando se aplicaban a una cantidad de aplicación de 300 ppm o menos

Nº	Nº	Nº	Nº	Nº	Nº	Nº	Nº	Nº	Nº
comp.	comp.	comp.	comp.	comp.	comp.	comp.	comp.	comp.	comp.
91	94	98	121	128	248	249	250	252	254
304	305	329							

Se evaluó la actividad insecticida en los candidatos a insecticida observando la mortalidad en una población de ninfas de chinche manchador (*Lygus lineolaris*) sobre hojas de plantas de brécol tratadas en comparación con poblaciones similares de chinche manchador en hojas de planta no tratada. Se realizaron estos ensayos de la siguiente manera:

Para cada cantidad de aplicación de compuesto de ensayo, se seleccionaron cuatro plántulas de brécol (*Brassica oleracea*) de 10 a 15 días cultivadas en tiestos de 7,6 cm de diámetro para el ensayo. Se pulverizó cada planta de ensayo con una solución de ensayo que comprendía 300 partes por millón (ppm) o menos de cada compuesto de ensayo, preparada disolviendo 12 mg del compuesto de ensayo en 4 ml de acetona. Se diluyó después cada solución con 36 ml de un tensioactivo y se preparó la solución acuosa disolviendo 0,03 g de tensioactivo Triton X-100® en 100 ml de agua destilada, proporcionando una solución madre patrón de 300 ppm. Fueron necesarios

aproximadamente 2,5 ml de solución de cada compuesto de ensayo para pulverizar cada ejemplar de planta de ensayo (10 ml totales para cada compuesto de ensayo). En caso necesario, se diluyó la solución de 300 ppm de compuesto de ensayo con una solución de 10% de acetona y 300 ppm de tensioactivo Triton X-100® en agua, proporcionando soluciones de cada compuesto de ensayo para cantidades de aplicación menores, por ejemplo, 100 ppm, 30 ppm o 10 ppm. Se pulverizó cada ejemplar de planta de ensayo con las soluciones de compuesto de ensayo hasta derrame de ambas superficies superior e inferior de las hojas. Se pulverizaron todas las plantas de ensayo utilizando un atomizador DeVilbiss modelo 152 (Sunrise Medical, Carlsbad, CA) a una presión de aproximadamente 0,63-0,74 kg/cm² desde una distancia de aproximadamente 30,5 cm de las plantas de ensayo. Tras terminar de pulverizar las soluciones de compuesto de ensayo y la solución que no contiene compuesto de ensayo, se permitieron secar las plantas. Tras terminar de secar, se retiró el follaje tratado y se dispusieron las dos hojas en una copa de papel no encerado de 226,7 g que contenía una mecha de algodón cortado de 2,54 cm humedecida empapando durante 5 segundos con agua destilada. Se dispusieron cuatro ninfas de chinche manchador en fase secundaria tardía a terciaria temprana en cada copa, y se dispuso una tapa sobre cada una. Se mantuvieron las copas de ensayo en una cámara de crecimiento durante 72 horas a 70% de humedad relativa (luz 12 horas/día). Después de este tiempo, se evaluó en cada ensayo la mortalidad porcentual causada por el compuesto de ensayo en comparación con la población de ninfas de chinche manchadoras que infestaba las hojas de las plantas de ensayo. Se designaba que un compuesto de ensayo posea actividad insecticida (AI) si había de 40% a 75%

de mortalidad de pulgones de algodón en plantas pulverizadas con ese compuesto. Si había un 75% de mortalidad o más del pulgón del algodón, se designaba que el compuesto de ensayo era más activo como insecticida (A). Si había un 40% de mortalidad o menos del pulgón del algodón, el compuesto de
5 ensayo se denominaba inactivo (I).

Se proporciona en la Tabla 6 una evaluación de la actividad insecticida a las cantidades de aplicación seleccionadas de este ensayo. Los compuestos de ensayo de fórmula I se identifican mediante números que corresponden a los de la Tabla 1.

10

Tabla 6

Los siguientes compuestos de la presente invención redujeron la población de ninfas de chinche manchador (*Lygus lineolaris*) entre 40% y 100% cuando se aplicaron en una cantidad de aplicación de 300 ppm o menos

Nº	Nº	Nº	Nº	Nº	Nº	Nº	Nº	Nº	Nº
comp.	comp.	comp.	comp.	comp.	comp.	comp.	comp.	comp.	comp.
84	121	128	249	250	251	152	254	329	409

15

Aunque esta invención se ha descrito destacando las realizaciones preferidas, se entenderá por los expertos en la materia que pueden utilizarse variaciones de las realizaciones preferidas y que se pretende que la invención pueda practicarse de otros modos que los descritos específicamente en la presente memoria. En consecuencia, esta invención incluye todas las modificaciones abarcadas dentro del espíritu y el alcance de la invención como
20 se definen por las siguientes reivindicaciones.

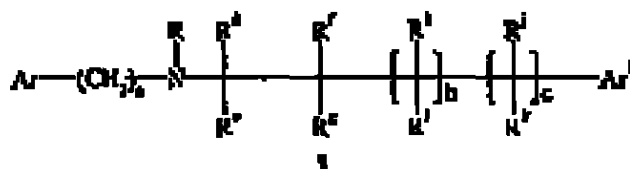
173
173

Habiendo descrito la siguiente invención como ~~anteced.~~, se declara como propiedad lo contenido en las siguientes

REIVINDICACIONES

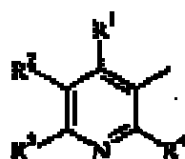
5

1. Un compuesto de fórmula I



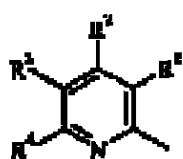
en la que

Ar se selecciona de



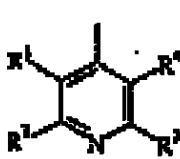
A

pirid-3-ilo



A1

pirid-2-ilo



A2

pirid-4-ilo



B

1,3-tiazol-5-ilo



C

1-metilimidazol-4-ilo



D

1,3-oxazol-5-ilo



E

1,2,3-tiadiazol-5-ilo



F

1,3,4-oxadiazol-2-ilo



G

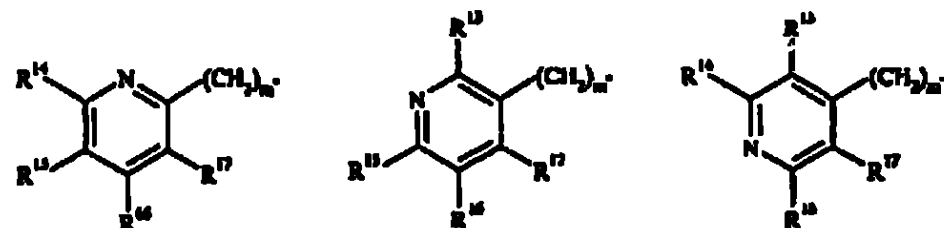
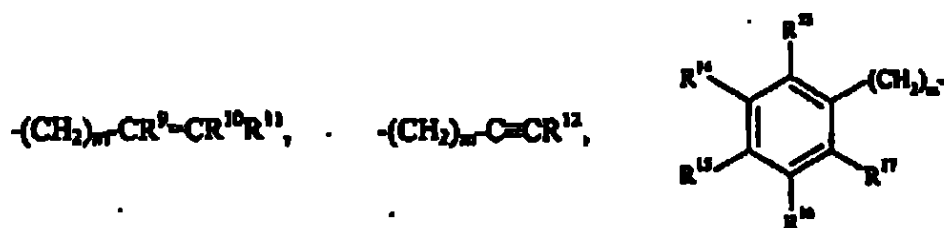
piridazin-4-ilo



H

2-cloropirimidin-5-ilo

178
175



2-R¹⁸-1,3-tiazol-4-ilmetilo y 5-R¹⁸-1,2,4-oxadiazol-3-ilmetilo,

en los que

m es un número entero seleccionado de 1 ó 2;

- 5 R⁹, R¹⁰ y R¹¹ se seleccionan independientemente de hidrógeno, halógeno, alquilo y arilo;
R¹² se selecciona de hidrógeno, alquilo,



en los que

- 10 R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²² y R²³ se seleccionan independientemente de hidrógeno, halógeno, alquilo, haloalquilo, alcoxi y haloalcoxi;
R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ y R¹⁷ se seleccionan independientemente de hidrógeno, halógeno, alquilo, haloalquilo, alcoxi, haloalcoxi,

129
126

alcoximinioalquilo, clano, nitró, 2-alquil-2H-tetrazol-5-ilo, arilo y arilo;

y

R^{1a} se selecciona de halógeno, alquilo, arilo y heteroarilo, en el que arilo y heteroarilo están opcionalmente sustituidos con al menos uno de halógeno, alquilo, haloalquilo, alcoxi y haloalcoxi;

5

R^d , R^e , R^f y R^g se seleccionan independientemente de hidrógeno y alquilo;

b y c son números enteros independientemente seleccionados de 0 ó 1;

R^h , R^i , R^j y R^k se seleccionan independientemente de hidrógeno y alquilo;

R^a y R^b se seleccionan independientemente de hidrógeno, halógeno, nitró,

10

alquilo, alcoxi, alquenilo, alquinitio, haloalquilo, haloalcoxi, alquilitio, alquenilitio, alquinitio, haloalquilitio, alquilsulfoxi, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, haloalquilsulfonilo, alquilamino, dialquilamino, hidroxicarbonilo y alcóxicarbonilo;

R^7 se selecciona de halógeno, trifluorometilo, clano, nitró, formilo,

15

hidroxicarbonilo, alcóxicarbonilo, ariloxycarbonilo, alcóxisulfonilo y alcóxisulfinilo;

R^a se selecciona de halógeno, nitró, alcoxi, alquenilo, alquinitio, haloalcoxi, alquilitio, alquenilitio, alquinitio, haloalquilitio, alquilsulfoxi, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, haloalquilsulfonilo, alquilamino y dialquilamino;

20

y

sales agrícolaemente aceptables de los mismos.

2. Un compuesto de la reivindicación 1, en el que b y c son 0.

26

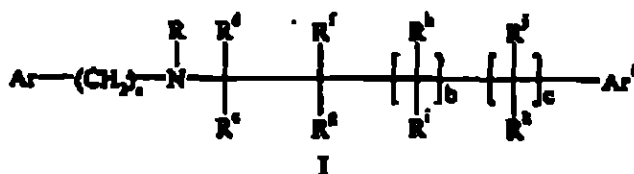
3. Un compuesto de la reivindicación 2, en el que Ar se selecciona de pirid-

120
127

3-ilo (A), 1,3-tiazol-5-ilo (B) u oxolan-3-ilo (M).

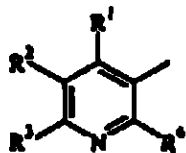
4. Un compuesto de la reivindicación 3, en el que R^7 es nitró.
5. Una composición que comprende una cantidad insecticida eficaz de un compuesto de la reivindicación 1 mezclada con al menos un extensor o coadyuvante agrícolamente aceptable.
6. La composición insecticida de la reivindicación 5, que comprende además uno o más compuestos adicionales seleccionados del grupo constituido por plaguicidas, reguladores del crecimiento de plantas, fertilizantes y acondicionadores del suelo.
7. Un procedimiento de erradicación de insectos, que comprende aplicar una cantidad insecticida eficaz de una composición de la reivindicación 5 a un sitio donde los insectos estén presentes o se espera que estén presentes.
8. Un procedimiento de erradicación de insectos, que comprende aplicar una cantidad insecticida eficaz de una composición de la reivindicación 6 a un sitio donde los insectos estén presentes o se espera que estén presentes.
9. Un compuesto de fórmula I

181
178



en la que

Ar se selecciona de



A

pirid-3-ilo



B

1,3-tiazol-5-
ilo



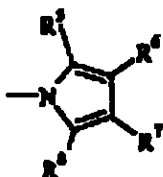
M

oxolan-3-ilo

en los que

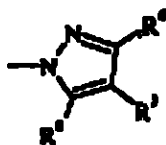
- 5 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ y R^4 se seleccionan independientemente de hidrógeno y halógeno;

Ar^1 se selecciona de



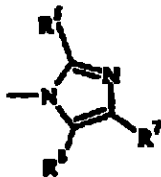
N

pirrol-1-ilo



O

pirazol-1-ilo



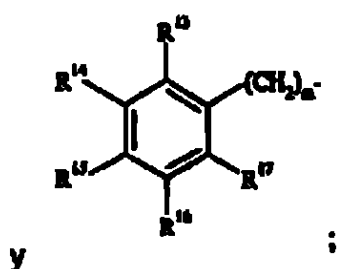
P

imidazol-1-ilo

a es 1;

R se selecciona de alquilo, alcoxiálquilo, alcoxiálcoxiálquilo, cicloalquilalquilo, -

- 10 $(\text{CH}_2)_m\text{C}\equiv\text{N}$, $(\text{CH}_2)_m\text{-CR}^9=\text{CR}^{10}\text{R}^{11}$, $(\text{CH}_2)_m\text{-C}\equiv\text{CR}^{12}$

182
179

y

;

en los que

m es 1;

 R^9, R^{10}, R^{11} y R^{12} son hidrógeno;

- 5 $R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}$ y R^{17} se seleccionan independientemente de hidrógeno, halógeno y alcoxí;

 R^d, R^e, R^f y R^g son hidrógeno;

b y c son números enteros independientemente seleccionados de 0 ó 1;

 R^h, R^i, R^j y R^k son hidrógeno;

- 10 R^5 y R^6 se seleccionan independientemente de hidrógeno, halógeno, alquilo, alcoxí, alquenilo, alquínilo, haloalquilo, haloalcoxí, alquiltio, alqueniltio, alquíniltio, haloalquiltio, alquilsulfoxi, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, haloalquilsulfonilo, alquilamino, dialquilamino, hidroxicarbonilo y alcoxicarbonilo;

- 15 R^7 se selecciona de trifluorometilo, ciano y nitro;

R^8 se selecciona de halógeno, nitro, alcoxí, alquiltio, alquilamino y dialquilamino; y

sales agrícolaemente aceptables del mismo.

- 20 10. Un compuesto de la reivindicación 9, en el que b y c son 0.

11. Un compuesto de la reivindicación 10, en el que Ar es pirid-3-ilo (A).
12. Un compuesto de la reivindicación 11, en el que R⁷ es nitro.
- 5 13. Una composición que comprende una cantidad insecticida eficaz de un compuesto de la reivindicación 9 mezclada con al menos un extensor o coadyuvante agricolamente aceptable.
- 10 14. La composición insecticida de la reivindicación 13, que comprende además uno o más compuestos adicionales seleccionados del grupo constituido por plaguicidas, reguladores del crecimiento de plantas, fertilizantes y acondicionadores del suelo.
- 15 15. Un procedimiento de erradicación de insectos, que comprende aplicar una cantidad insecticida eficaz de una composición de la reivindicación 13 a un sitio donde los insectos estén presentes o se espera que estén presentes.
- 20 16. Un procedimiento de erradicación de insectos, que comprende aplicar una cantidad insecticida eficaz de una composición de la reivindicación 14 a un sitio donde los insectos estén presentes o se espera que estén presentes.

134
181

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US05/38998

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC: C07D 401/12 (2006.01)

USPC: 544/278.4

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

U.S. : 544/278.4

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3,629,370 A (GANTZ et al) 21 December 1971 (21.12.1971), see entire document.	1

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

Special category of cited documents:

"A" documents defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"B" earlier application documents published on or after the (international) filing date

"C" document which may show doubts on priority claims or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"D" documents referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"E" documents published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"X"

documents published prior to the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to introduce the principles or theory underlying the invention

"Y"

document of particular relevance, the claimed invention seems to be considered novel or should be considered to involve an inventive step, where the document is taken alone

"Z"

document of particular relevance, the claimed invention seems to be considered to involve an inventive step when the document is considered with one or more other such documents. Such combination being obvious to a person skilled in the art

"L"

document outside of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 March 2006 (15.03.2006)

Date of mailing of the international search report

05 APR 2006

Name and mailing address of the ISA/CIS

(Mail Stop PCT, Attn: ISA/CIS

Commission for Patents

P.O. Box 8430

Alexandria, Virginia 22317-3430

Telephone No. (571) 273-5301

Authorized official

Patricia L. Morris

Telephone No. (571) 273-1680

Form PCT/ISA-Q 10 (second page) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PC/TUS05/38901

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☒ Claims Nos.: 3-16
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
Please See Continuation Sheet
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 5.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without either justifying additional fees, this Authority did not invoice payment of any additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

- Remark on Protest
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
 - ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
 - ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

185
182

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/AUS05/38998

Continuation of No. 11 (Remain 1:

In page claims, the numerous variables and their voluminous, complex meanings and their seemingly endless permutations and combinations, make it virtually impossible to determine the full scope and complete meaning of the claimed subject matter. The compounds defined in the claims lack a significant structural element qualifying as the special technical feature that defines a contribution over the prior art. The substituents on the structure vary extensively and when taken as a whole result in vastly different compounds. Moreover, the compounds of formula 1 do not belong to a recognized class of compounds. As presented, the claimed subject matter cannot be regarded as being a clear and concise description for which protection is sought and as such the listed claims do not comply with the requirements of PCT Article 4. Thus, it is impossible to carry on a meaningful search on same. A search will be made on the first discernable invention, i.e., compound no. 1 on page 33 of the specification.

CORRECTED VERSION

URGENT

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.) and
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

BAYER CROPSCIENCE AG
Business Planning and Administration
Law and Patents, Patents and Licensing
Alfred-Nobel-Strasse 50
Building 5100
40789 Monheim
ALLEMAGNE

25 März 2007

Eingang

Date of mailing (datestamp)

15 March 2007 (16.03.2007)

Applicant's or agent's file reference

60405-PCT

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.

PCT/US2005/038998

International filing date (datestamp)

27 October 2005 (27.10.2005)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant☐ the inventor☐ the agent☐ the common representative

Name and Address

PMC CORPORATION
1735 Market Street
Philadelphia, Pennsylvania 19103
United States of America

State of Nationality

US

State of Residence

US

Telephone No.

215-299-8985

Facsimile No.

215-299-6984

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

BAYER CROPSCIENCE AG
Alfred-Nobel-Strasse 50
40789 Monheim
Germany

State of Nationality

DE

State of Residence

DE

Telephone No.

215-299-6886

Facsimile No.

215-299-6984

Teleprinter No.

3. Further observations, if necessary:

All correspondence should be sent until further notice, to the addressee box at the top of this form.

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office☐ the International Searching Authority☐ the International Preliminary Examining Authority☒ the designated Offices concerned☐ the elected Offices concerned☐ other:The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Thévenot Martine

Facsimile No. +41 22 338 82 70

Telephone No. +41 22 338 96 15

Facsimile No. +41 22 338 82 70

Form PCT/IB/306 (October 2005)

PC6QGBQ340

187
184

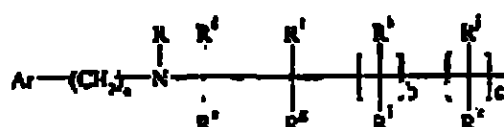
Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN
SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION PCTd3

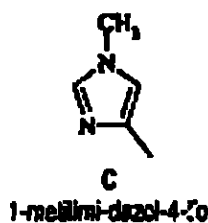
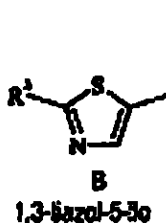
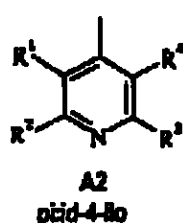
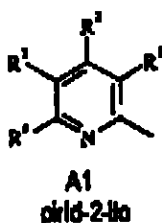
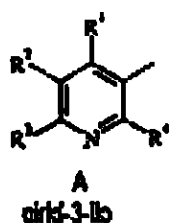
(2:) N° de solicitud: 22) Fecha de solicitud: (30) Prioridad (31) No. Prioridad (32) Fecha (33) País 60/622.740 28/10/2004 US	(51) Int Cl: C07D 401/12 (71) Solicitante(s): BAYER CROPSCIENCE AG (72) Inventor(es): DAVID M. ROUSH Y OTROS (74) Apoderado: EMILIO FERRERO
(86) Fecha límite inicio fase nacional: 28/05/2007 (86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT: Fecha de presentación de la solicitud: 27/10/2005 No. de solicitud PCT/RUS2005/038995	(87) Publicación Internacional Fecha: 11/03/2006 N° publicación: WO 2006/050121 A1
(54) Título: DERIVADOS DE N,N-DI(ETEROARILALQUIL)AMINA INSECTICIDAS.	

REIVINDICACIONES:

1. Un compuesto de fórmula I



en la que
Ar se selecciona de



D
1,3-oxazol-5-ilo



E
1,2,3-triazol-5-ilo



F
1,3,4-oxadiazol-2-ilo



G
2-cloropiridin-4-ilo



H
2-cloropiridin-5-ilo



J
6-cloropiridin-3-ilo



K
2-cloropiridin-5-ilo



L
3-metilisoxazol-5-ilo, y



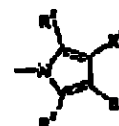
M
oxolan-3-ilo;

o

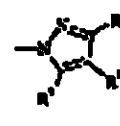
los que

R¹, R², R³ y R⁴ se seleccionan independientemente de hidrógeno, halógeno, alquilo, alcohol, haloalquilo, haloalcoxi y haloalquilsulfonilo;

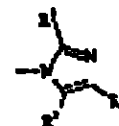
Ar¹ se selecciona de



N
pirid-1-ilo



O
pirazol-1-ilo



P
imidazol-1-ilo;

n es un número entero seleccionado de 0 ó 1;

Expediente No		03040122	No de Folio
Item		No de Unidades	
1	CD		
2	DVD		
3	REVISTA		
4	LIBRO		
5	PERIODICO		
6	DISQUETES		
7	SOBRE DE MANILA		
8	SOBRE BLANCO TAMAÑO CARTA	1	
9	SOBRE BLANCO TAMAÑO OFICIO		
10	OTROS:		

Observaciones:

Arte final

790
187

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 07-040122-00000-0000

Fecha: 2007-04-25 10:04:49 Des. 2020 INAGREACION
Tnl 1: PATENTE Y D. Ene. 378 PASAJACIONAL
Ad 411 PRESENTACION Folios: 120

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

MIT : 809176039 2

RECIBO OFICIAL DE CASH : 67 - 24.403
FECHA : MARZO 26 DE 2007

80939 234 510 74 210 1 01018

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CHEQUE	No. CHEQUE	FECHA PAGO	Gr. PAGO
ENVELOPE DEPOSITO	DEPOSITO	BANCO POPULAR	090-00110-1	55300545	26.03/2007	20,043,000.00

80939 234 510 74 210 1 01018

CANT. RECIBIDO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 20005-01-01 RECIBIDOS	1 TRANSFER DE SOL. DE PATENTE DE IN	482,400.00
	TOTAL :	482,400.00

SON: CUATROCIENTOS CHEQUE Y DOS MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CASH RECIBIDO AL EXPEDIENTE No. _____

COLO 13549 841 089 6

188

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



Nº. 07-040122- -00000-0000

Fecha: 2007-04-23 18:04:49 Dep.: 2023 AUSECRACIONE
Tip: 11 PATENTCIVIL Ene: 378 FASENACIONAL
Act.: 11 PRESENTACION Folios: 150



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE
PCT

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 []

Claudia Mariana Cortes
Firma Responsable

Fecha _____

Camara 13 No. 27-00 Piso 6, 7 y 10
Conmutador: 3 82 08 40
Fax: 380 52 20
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

189

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
FERRERO ENILJO
Apoderado(a) y/o Representante de
BAYER CROSCIENCE AG.

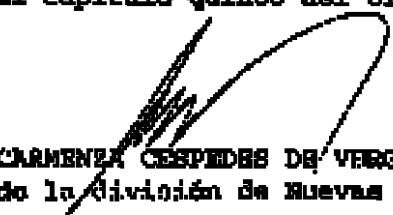
REFERENCIA	Radicación No.	7 40122
	Solicitud internacional	PCT/US2005/038998
	Fecha inicio fase nacional	28/05/2007
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	7328

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.

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


ALIX CARMEN CESPEDES DE VERGARA
Jefe de la División de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha _____
adpall

22