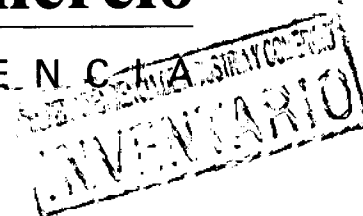




Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA



Organización CSA L¹⁴

Delegatura de Propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

07-63512

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO

NOVEDOSOS COMPUESTOS DE 2-CIANO-3-(HALO)

MALCOXI-BENCENOSULFONAMIDA PARA COMBATIR

PESTES ANIMALES

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

A01N 41/06

71. SOLICITANTE

BASF AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO

LUDWIGSHAFEN, ALEMANIA

74. APODERADO

EMILIO FERRERO

C.C. 438.019 De Usaquén

22. BOGOTÁ, D. C.,

381

64

517 Pk. S. 45
#08-Feb 2011

517

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 07-063512- -00000-0000

Fecha: 2007-06-22 16:55:41 Dep. 2020 NULCRLACIONE
Tra. 11 PATENTEIYI Eve: 379 FASENACIONALI
Act 411 PRESENTACION Folios: 181

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

SOLICITUD DE:

- 1

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

2 SOLICITANTE (71)	Nombre: BASF AKTIENGESELLSCHAFT sociedad constituida y existente bajo las leyes de Alemania. Dirección: 67056 Ludwigshafen, Alemania Domicilio: Ludwigshafen, Alemania	IDENTIFICACIÓN C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual _____ Número _____
--	--	--

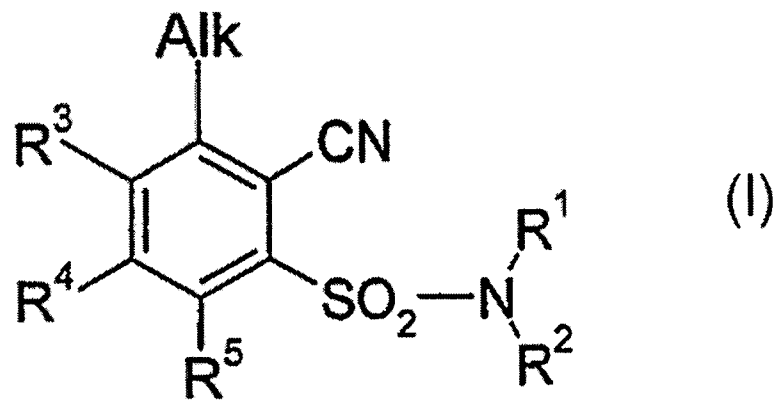
3 REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre: EMILIO FERRERO Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35 Teléfono: 347 36 11 Fax: 211 86 50 E-mail: clientes@camyp.com Domicilio: Bogotá, Colombia.	IDENTIFICACIÓN C.C. ☒ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual _____ Número <u>438.019</u> T.P <u>31.929</u>
---	--	--

4 INVENTOR (ES) (72)	1. Wolfgang VON DEYN An der Bleiche 24, 67435 Neustadt, Alemania 3. Matthias POHLMAN Bluntschlistrasse 16, 69115 Heidelberg, Alemania 5. Ernst BAUMANN Falken strasse 6a, 67373 Dudenhofen, Alemania 7. Michael HOFMANN Luther strasse 2, 67056 Ludwigshafen, Alemania 9. Markus KORDES Bensheimer Ring 13 d, 67227 Frankenthal, Alemania 11. Douglas D. ANSPAUGH 4007 Winecott Drive, Apex, North Carolina 27502, Estados Unidos de América	2. Henricus Maria Martinus BASTIAANS Bartholomaeus Arnoldi-strasse 35, 61250 Usingen, Alemania 4. Michael RACK Hildastrasse 11/1, 69214 Eppelheim, Alemania 6. Michael PUHL Bürstädter strasse. 95, 68623 Lampertheim, Alemania 8. Livio TEDESCHI Otto-Beck-strasse. 12, 68165 Mannheim, Alemania 10. Christopher KORADIN Riedlang strasse 15, 67067 Ludwigshafen, Alemania 12. Deborah L. CULBERTSON 6400 Vintage Ridge Lane, Fuquay, Varina, North Carolina 27526, Estados Unidos de América
--	--	--

	13. Henry Van Tuyl COTTER 8329 Lakewood Drive, Raleigh, North Carolina 27613, Estados Unidos de América	14. Hassan OLOUMI-SADEGHI 12105 Pawley's Mill Circle, Raleigh, North Carolina 27614, Estados Unidos de América		
5	PCT (86) Solicitud Internacional No. <u>PCT/EP2005/012561</u> Fecha: <u>24 de noviembre de 2005</u> Publicación Internacional No. <u>WO/2006/056433 A2</u> Fecha: <u>1 de junio de 2006</u>			
6	Título (54) <u>NOVEDOSOS COMPUESTOS DE 2-CIANO-3-(HALO)ALCOXI-BENCENOSULFONAMIDA PARA COMBATIR PESTES ANIMALES</u>			
7	Clasificación Internacional (51) <u>C07C 311/16</u>			
8	Prioridad	(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
	SI ☒ NO ☐	<u>US</u>	<u>26/11/2004</u>	<u>60/631,204</u>
9	Comprobante de pago No. : <u>07-49,060</u> Fecha: <u>20 de junio de 2007</u>			
10	Anexos: ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 482.000.oo. ☐ 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. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

MST

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2006/056433

Descripción:

Páginas 39 en el idioma original

Páginas 69 en español

Reivindicaciones: Número (s) 21

Figuras: Número (s)

2. ☒ **Forma PCT/ISA/210**. Informe de Búsqueda Internacional.
3. ☒ **Forma PCT/IB/306**. Notificación de la inscripción de un cambio
4. ☒ Traducción Al Español De Los Anexos Presentados Junto Con El Informe Del Examen Preliminar Internacional.
5. ☒ Extracto de publicación.

**SE REALIZARON MODIFICACIONES EN LA FASE
INTERNACIONAL**

154: 0361

(Für Patente, Modelle und Zeichnungen; Warenzeichen und Servicezeichen; Handelsnamen und -zeichen).

REPRESENTACION Y PODER

VERTRETUNG UND VOLLMACHT

Yo (nosotros), abajo firmado (s)
BASF Aktiengesellschaft

Ich (wir) unten Unterzeichnender (de)
BASF Aktiengesellschaft

domiciliado(s) en Ludwigshafen, República
Federal de Alemania

wohnhaft in Ludwigshafen, Republica Federal
de Alemania

por el presente nombramos a GERMAN CAVELIER, tpa. 832; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; ERNESTO CAVELIER, tpa. 11519; y EMILIO FERRERO, tpa. 31929; domiciliados en la Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el párrafo 1º del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como 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 aquél. 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 autenticada 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 suplente, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola 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. Además, y bajo las mismas reglas, conferimos poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo(amos) a los dichos apoderados para que me(nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso-administrativo y judicial, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos y dibujos industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas y de servicios; el depósito de nombres comerciales y enseñanzas; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de oposición, cancelación, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso-administrativos relacionados con estos derechos; acciones y juicios que promovamos o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, desistirse, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos hechos por agentes oficiosos.

verleihen durch dieses Schreiben an GERMAN CAVELIER, tpa. 832; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; ERNESTO CAVELIER, tpa. 11519; und EMILIO FERRERO, tpa. 31929; wohnhaft in der Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Kolumbien, um die Verfügung des Absatzes 1 im Artikel 543 des Handelsgesetzbuch zu beachten, der erste als Hauptvertreter und die übrigen als Stellvertreter, beziehungsweise, als unsere Vertreter in allen was sich auf das industrielle Eigentum bezieht, berechtigt Meldungen zu empfangen und gerichtliche und aussergerichtliche Bevollmächtigte zu ernennen. Der erste Stellvertreter wird den Hauptvertreter ersetzen wegen zeitweiligen oder definitiven Abwesenheit oder Hindernisses des ersten. Dieselbe Regel wird angewandt werden wenn der zweite Stellvertreter den ersten ersetzen muss, oder der dritte den zweiten. In solchen Fälle der Hauptvertreter, oder der erste oder der zweite Stellvertreter, beziehungsweise, oder beide, werden ihre Absicht aussprechen um nicht die Vertretung auszuüben mittelst Aussage notariell beglaubigt in Kolumbien, oder vor Notar oder vor einem anderen öffentlichen Beamten, oder Kolumbianischen Konsul im Auslande; und wenn es ein Hindernis sei, mittels der betreffenden Beglaubigung. Wenn einer der Genannten immerfort abwesend wäre, der Folgende wird ihn ersetzen. Im Falle dass die Abwesenheit oder das Hindernis des Hauptvertreters, oder diejenigen seines ersten, zweiten oder dritten Vertreters, beziehungsweise, beendeten, einer oder anderen, ordnungsgemäss werden die Vertretung ausüben und sie zu sich nehmen nur auf Grund sie auszuüben, mit Aufhören zur Zeit der Ausübung der Vertretung durch den ersten, den zweiten oder den dritten Stellvertreter beziehungsweise. Ausserdem, und unter dieselben Regeln, wir verleihen den genannten Rechtsanwälte die Vollmacht, und um den Schutz meines (unseres) industriellen Eigentum zu erhalten, und gegen den unlauteren Wettbewerb; zu diesem Zweck ich (wir) die genannten Bevollmächtigten ernenne(n), damit sie uns vor beliebigen Institutionen oder Personen, die die Rechtsprechung ausüben oder nicht, vor allem vor denen mit Verwaltungs, streitigem Verwaltungs, und juristischem Charakter, in allen was sich auf folgende Angelegenheiten bezieht, zu vertreten: a) Erlangung von Patenten, Modellen und Zeichnungen; Registrierung von Waren, Sammel-Defensive- und Service-zeichen; Aufbewahrung von Handelsnamen- und -zeichen; ihre Erneuerung und Übertragung, Namen und Wohnsitzänderung, freiwillige Annullierung und die Registrierung von Vertragslizenzen; b) Die Oppositionsklagen, Annullierung, Ungültigkeit, Vorsichtsmassnahmen, Lizenzen und im allgemeinen die Zivil-, Straf-, Verwaltungs- oder streitigen Verwaltungsprozesse, die mit diesen Rechten verbunden sind, Aktionen und Verhandlungen, die wir vorantreiben oder die man uns vorantreibt und; c) damit sie in allen oben bestimmten Angelegenheiten dieses Mandat ersetzen, regeln, davon Abstand nehmen, annullieren, empfangen, verzichten, Meldungen annehmen und gerichtliche und aussergerichtliche Bevollmächtigte ernennen, und die Handlungen der halbamtlichen Vertreter bestätigen.

Dado y firmado hoy 17 de marzo de 1989
en D-6700 Ludwigshafen

Unterzeichnet heute am 17. März 1989
in D-6700 Ludwigshafen

BASF Aktiengesellschaft
Firma
ppa. Welzel
Unterschrift
ppa. Richters

GENERAL DE COI

GENERAL DE COI

GENERAL DE COI

U.R.Nr. 1407/89

Ich beglaube hiermit die Echtheit der vorst.
eigenhändig vor mir vollzogenen Unterschriften der für
die Firma BASF Aktiengesellschaft Ludwigshafen am Rhein
handelnden Herren:

1. Dr. Gunther W e l z e l , Chemiker in
Ludwigshafen am Rhein,
2. Dr. Peter R i c h t e r s , Chemiker in
Ludwigshafen am Rhein.

Die Herren Dr. Welzel und Dr. Richters sind mir persönlich
bekannt.

Aufgrund heutiger Einsichtnahme in das Handelsregister
beim Amtsgericht Ludwigshafen am Rhein HR B 3000 be-
scheinige ich, daß die Herren Dr. Welzel und Dr. Richters
als Prokuristen gemeinschaftlich zur Vertretung und
Zeichnung der Firma BASF Aktiengesellschaft mit dem
Sitz in Ludwigshafen am Rhein berechtigt sind.

Ludwigshafen am Rhein, den 17. März 1989



Th. Walter
Notarassessor
als amtlich bestellter Vertreter
des Notars Dr. Gerhard Kohler

Die Echtheit vorstehender Unterschrift des Notarassessors

Thomas W a l t e r

als amtlich bestellter Vertreter des Notars Justizrat Dr. Kohler
in Ludwigshafen am Rhein und die Echtheit des beigedruckten
Dienststempels werden hiermit bestätigt. Zugleich wird bescheinigt,
daß der Vorgenannte zur Vornahme der Amtshandlung befugt war.

Frankenthal (Pfalz), den einundzwanzigsten März neunzehnhundert-
neunundachtzig

Präsident des Landgerichts

(Franz Serfas)



Kostenvermerk: Gebühr 20,-- DM

LUZ ARRIAGA DE RIVERA
JURISTICA E INGENIERIA
Resolución No. 559





CONSULADO GENERAL DE COLOMBIA

Nº - 0077

El suscrito Cónsul General de Colombia en Frankfurt am Main, República Federal de Alemania, vistos los documentos presentados por los interesados,

C E R T I F I C A:

Que el señor Thomas Walter-----
quien como Notario en Ludwigshafen am Rhein-----
autenticó la(s) firma(s) del(os) signatario(s) del
Poder precedente, ejercía las funciones indicadas y
su firma corresponde a la registrada ante el Tribunal Re-
gional de Frankenthal (Pfalz)-----
que la compañía BASF Aktiengesellschaft-----
es una sociedad constituida de acuerdo con las leyes
de la República Federal de Alemania y cumple su objeto
conforme a las mismas; que el(los) señor(es) Dr. Gunther
WELZEL y el Dr. Peter RICHTERS-----
quien(es) en sus carácter(es) de apoderados-----
----- y cuya(s) firma(s) fué
(fueron) autenticada(s) ante el Notario Thomas Walter-----
----- es(son) su(s) representan-
te(s) legal(es) en este país.

COT. O NOTARIO SEXTO (C) DEL P. N. BOGOTÁ. HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA QUE SE PRESENTA ES EL ORIGINAL QUE HE TENIDO EN MI PODER.

08 MAY 2007

El Cónsul General no asume responsabilidad por el con-
tenido del documento.

Esta Certificación se expide en Frankfurt am Main,
el seis de Abril de mil novecientos ochenta y nueve.

Frankfurt a. M 06 APR 1989

Nº - 0077

PAGADO IMPUESTO DE TIMBRE

Don \$45.60 de los E. E. U. U.



Martha Niño de Stand
Martha Niño de Stand
Cónsul General de Colombia



MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES

LEGALIZACIONES

Bogotá

No. 85064

12 ABR. 1989

MADE CONCTER

Que el señor

Cartha Nino

cuyo firma aparece al pie del presente
documento, desempeñaba en esa fecha
las funciones allí indicadas.

Michael E. Maccoso Acuña
MICHAEL E. MACCOSO ACUÑA

Jefe de Negocios Generales

Ministerio de Relaciones Exteriores

COMO NOTARIO SEXTO (E) DEL CIRCULO
DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA

08 MAY 2007

PABLO MENDEZ BARAJAS
NOTARIO (E)

Die konsularische Legalisierung ist notwendig.

NOTA PARA EL SEÑOR CONSUL COLOMBIANO: Según los artículos 65 del C. de P. C. y 480 del C. de Co., si el poderdante es una sociedad, el señor Cónsul debe certificar que tuvo a la vista las pruebas de su existencia, que ejerce su objeto social, que quien confiere el poder es su representante y puede otorgar poder, seguidamente autenticar la firma de éste.



Handwritten mark resembling a stylized 'H' or a signature.



LE LAS INSTRUCCIONES
RECUERDE QUE TODOS LOS

DEBEN ESTAR UNIFORMES
CON ALGUN VALOR:

LA CERO (0)

881051599954

B C C 15
SUCURSAL CORPORATIVA

16 013 01 000045 1

RECIBO DE IMPUESTOS

16 013 01 000045 1

1 Administración de Impuestos de:

BOGOTA

Código

0,3

2 Teléfono

2120100

3 Documento de Identificación (marque X)

C.C. & T.I. ☐ C ☐

NIT. ☐ A ☒ X No.

860041367

D.V.

3

4 Apellidos y Nombres o Razón Social de las partes (máximo 60 caracteres).

CAVELIER ABOGADOS

5

C.C. & T.I. ☐ C ☒ X

NIT. ☐ A ☐ No.

19' 301.629

D.V.

6 Apellidos y Nombres o Razón Social de las partes (máximo 60 caracteres).

FORERO ROCHA JAIME

7 Dirección (de la persona o entidad identificada en la casilla 4)

Cra. 4a. No. 72-35

Municipio

BOGOTA

Departamento

CUNDINAMARCA

8 Número documentos

1

9 Relación oficial (de los documentos) indicando número, fecha, valor y naturaleza de la transacción

TIEMPO TRADUCCION OFICIAL No. 2056 DE ABRIL 26 DE 1989

PAGO DERECHOS TRADUCCION DE UN PODER

COLO 0361-52-218-8

CORRO NOTARIO (E) DEL CIRCULO
DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA

08 MAY 2007

REVISADO
SECCION DE NEGOCIOS GENERALES
DIA DE ASUNTOS CONSULARES
MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES

PABLO MENDEL BARAHAS
NOTARIO

Responsable del pago

Nombre
C.C. No.

19301629

PAGO EN BANCOS
FORMA VALORES

VP
VS
IM
TP

DEM-31-V-88

CONTRIBUYENTE

1-037
*** 750.00

CON PAGO

MH 1690/83

TRADUCCION OFICIAL NO. 2056

de un documento escrito en Alemán, el cual para su identificación se sella con el sello de la traductora, lo mismo que la presente.-

(A continuación del poder conferido a GERMAN CAVELIER, GONZALO PERDOMO, ERNESTO CAVELIER y EMILIO FERRERO, domiciliados en la Cra. 4 No. 72-35, Bogotá, el 17 de marzo de 1989, por la sociedad BASF Aktiengesellschaft, domiciliada en Ludwigshafen, RFA:)

Protocolo notarial No. 1407/89

Certifico la autenticidad de las firmas anteriores puestas ante mí, por los señores:

1. Dr. Gunther W e l z e l , químico, domiciliado en Ludwigshafen am Rhein,
2. Dr. Peter R i c h t e r s , químico, domiciliado en Ludwigshafen am Rhein.

COMO NOTARIO SEXTO (G) DEL CIRCULO
DE BOGOTA HAGO CONSTAR QUE LA
FIRMA ANTERIOR ES ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA

08 MAY 2007

A los doctores Welzel y Richters los conozco en persona.

Certifico, por haber tenido a la vista el registro de comercio HR B 3000, del juzgado de Ludwigshafen, que los doctores Wlzel y Richters, en su calidad de apoderados, están facultados para representar conjuntamente y firmar por la sociedad BASF Aktiengesellschaft, con sede en Ludwigshafen.

Ludwigshafen am Rhein, 17 de marzo de 1989

(sello redondo:)

Dr. Siegfried Kohler

Fdo.: firma ilegible

Notario de Ludwigshafen

Th. Walter

Asesor del notario como representante oficialmente designado del notario Dr. Siegfried Kohler

Se certifica la autenticidad de la firma anterior del asesor del notario, consejero de justicia Dr. Kohler, domiciliado en Ludwigshafen am Rhein, y la del sello oficial que la acompaña. Al mismo tiempo se certifica que el mencionado notario estaba facultado para realizar ese acto oficial.

Frankenthal (Pfalz), veintiuno de marzo de mil novecientos ochenta y nueve

COMO NOTARIO DE BOGOTÁ, PAGO CONSTA QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE SE TENIÓ A LA VISTA

08 MAY 2007

28 LO MENDEZ BARAJA
NOTARIO (E)

LUZ ARIAGA DE REYER
TRADUCTORA INTERPRETE OFICIAL
Resolución No. 599 Minjusticia

El Presidente del Tribunal Regional

Fdo.: firma ilegible (sello redondo:)

(Franz Serfas)

El Presidente del Tribunal Regional
de Frankenthal (Pfalz)

Nota: Derrechos 20,-- DM

EN ESPAÑOL: La legalización de las firmas anteriores por el
Consulado de General de Colombia en Frankfurt, bajo el No.
0077 (Certificación consular) del 6 de abril de 1989 y del
Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia bajo el No.
85061 del 24 de abril de 1989.

Pagado impuesto de timbre US\$ 6,00

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

Bogotá, 26 de abril de 1989

LUZ ARRIAGA DE HERBEN
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL

Regulación No. 599 Minjusticia

COMO NOTARIO SEXTO (2) DEL CIRCULO
BOGOTA, HACER CONSTAR QUE LA
MA(S) PUESTA(S) EN
LUZ Arriaga de Herben
05 AGO. 1999
SANTAFE DE BOGOTA
PABLO ENRIQUE BARAJAS
NOTARIO SEXTO
BOGOTA

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES
LEGALIZACIONES
Bogotá 28 ABR. 1969 No. 89045
HACE CONSTAR
Que el señor
LUIZ DE HERRERA
cuya firma aparece al pie del presente
documento, desempeñaba en esa fecha
las funciones allí indicadas.

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES
División Consular
Encargado

RECEIVED
26 MAR 1969
ENCARGADO

12

CAVELIER

ABOGADOS

EDIFICIO SISKI

CARRERA 49, No. 72-35
BOGOTA 8, COLOMBIA

CORREO ELECTRONICO MUNDIAL: CAVE

TELEFONO (57) (1) 2120100

CABLES: CAVELEYES

Señor Jefe de la
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
Superintendencia de Industria y Comercio
E. S. D.

Poderdante: BASF AKTIENGESELLSCHAFT

Poder conferido el: 17-03-89

Yo, GERMAN CAVELIER, obrando en mi calidad de apoderado principal del poderdante arriba mencionado, atentamente manifiesto a Usted que sustituyo el poder conferido en el doctor EMILIO FERRERO, Abogado con Tarjeta Profesional No. 31.929, con todas las facultades que me fueron conferidas.

Hago la anterior sustitución conforme al artículo 66 del Código de Procedimiento Civil ya que los otros sustitutos faltan en este momento.

Señor Jefe,



GERMAN CAVELIER.

T.P.A. No. 832.

C.C. No. 2.877.924 de Bogotá

COMO NOTARIO SEXTO (E) DEL CIRCULO
DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA

08 MAY 2007

Acepto: PABLO MENDEZ BARAJAS
NOTARIO (E)



EMILIO FERRERO

T.P.A. No. 31.929

C.C. No. 438.019 de Usaquén

DILIGENCIA DE AUTENTICACION DE FIRMA
CON PRESENTACION PERSONAL

(Art. 1ro. del Decreto 2282 de 1989)

Ante el Notario Cincuenta (50) del Circulo de Santafé de
Bogotá-c. comparecio, el Doctor EMILIO FERNANDEZ

quien exhibió la cédula de ciudadanía número 429.918
expedida en USAQUEN y la tarjeta profesional
número 31.929 del Ministerio de Justicia, con
el presente documento dirigido a: D. D. MUÑOZ (A. P. MUÑOZ)
y declaró que la firma que aparece en él es suya.

FIRMA AUTOGRAFA DEL DECLARANTE

- 6 OCT. 1993

Santafé de Bogotá, D. C.

AUTORIZO LA ANTERIOR



DILIGENCIA DE AUTENTICACION DE FIRMA
CON PRESENTACION PERSONAL

(Art. 1ro. del Decreto 2282 de 1989)

Ante el Notario Cincuenta (50) del Circulo de Santafé de
Bogotá-c. comparecio, el Doctor Carlos Gaviria

quien exhibió la cédula de ciudadanía número 2872924
expedida en Bte y la tarjeta profesional
número 832 del Ministerio de Justicia, con
el presente documento dirigido a: División Nueva Creación
y declaró que la firma que aparece en él es suya.

FIRMA AUTOGRAFA DEL DECLARANTE

Santafé de Bogotá, D. C.

01 OCT. 1993

AUTORIZO LA ANTERIOR

[Handwritten signature and stamp]

STATE OF NORTH CAROLINA



Department of The
Secretary of State

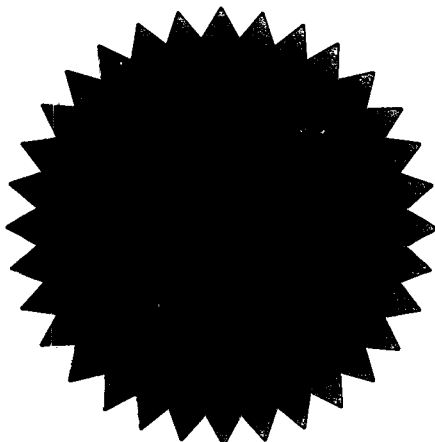
APOSTILLE

(Convention de La Haye 5 octobre 1961)

1. COUNTRY: **UNITED STATES OF AMERICA**
2. This Public Document
has been signed by HIPATIA POLANCO
3. acting in the capacity of DEPUTY REGISTER OF DEEDS
WILLIE L. COVINGTON, REGISTER OF DEEDS
4. bears the seal/stamp of COUNTY OF DURHAM, NORTH CAROLINA

CERTIFIED

5. at Raleigh, North Carolina
6. the 16TH DAY OF DECEMBER, 2005
7. by Deputy Secretary of State, State of North Carolina
8. No. 28469
9. Seal/Stamp
10. Signature



by:

Haley H. Montgomery
Haley H. Montgomery
Deputy Secretary of State

Claine J. Marshall

Secretary of State

STATE OF NORTH CAROLINA



Department of The
Secretary of State

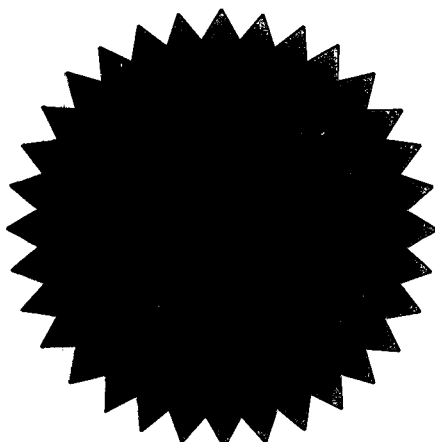
APOSTILLE

(Convention de La Haye 5 octobre 1961)

1. COUNTRY: **UNITED STATES OF AMERICA**
2. This Public Document
has been signed by SANDRA P. SULLIVAN
3. acting in the capacity of ASSISTANT REGISTER OF DEEDS
CRAIG OLIVE, REGISTER OF DEEDS
4. bears the seal/stamp of COUNTY OF JOHNSTON, NORTH CAROLINA

CERTIFIED

5. at Raleigh, North Carolina
6. the 16TH DAY OF DECEMBER, 2005
7. by Deputy Secretary of State, State of North Carolina
8. No. 28466
9. Seal/Stamp
10. Signature



by:

Haley H. Montgomery
Haley H. Montgomery
Deputy Secretary of State

Claine J. Marshall

Secretary of State

CAVELIER
ABOGADOS
EDIFICIO SISKI
CARRERA 4a No. 72-35
BOGOTA, 8 - COLOMBIA

CESION

Yo, (nosotros), abajo firmado(s)

domiciliado(s) en

ASSIGNMENT

I (we), the undersigned

Wolfgang von Deyn
An der Bleiche 24, 67435 Neustadt
Germany
Citizen of Germany

Henricus Maria Martinus Bastiaans
Bartholomaeus-Arnoldi-Str. 35, 61250 Usingen
Germany
Citizen of Netherlands

Matthias Pohlman
Bluntschlistr. 16, 69115 Heidelberg
Germany
Citizen of Germany

Michael Rack
Sandwingert 67, 69123 Heidelberg
Germany
Citizen of Germany

Ernst Baumann
Falkenstr.6a, 67373 Dudenhofen
Germany
Citizen of Germany

Michael Puhl
Bürstädter Str. 95, 68623 Lampertheim
Germany
Citizen of Germany

Michael Hofmann
Lutherstr. 2, 67059 Ludwigshafen
Germany
Citizen of Germany

Livio Tedeschi
Otto-Beck-Str. 12, 68165 Mannheim
Germany
Citizen of Italy

Markus Kordes
Bensheimer Ring 13 d, 67227 Frankenthal
Germany
Citizen of Germany

Christopher Koradin
Riedlangstr. 15, 67067 Ludwigshafen
Germany
Citizen of Germany

domiciliado(s) en

16
Douglas D. Anspaugh
4007 Winecott Drive, Apex, NC 27502
United States of America
Citizen of United States of America

Deborah L. Culbertson
6400 Vintage Ridge Lane, Fuquay Varina, NC 27526
United States of America
Citizen of United States of America

Henry Van Tuyl Cotter
8329 Lakewood Drive, Raleigh, NC 27613
United States of America
Citizen of United States of America

Hassan Oloumi-Sadeghi
12105 Pawley's Mill Circle, Raleigh, NC 27614
United States of America
Citizen of United States of America

declaro(amos) bajo juramento ser único(s) y verdadero(s)
inventor(es) de la invención:

state(s) under oath to be sole and true inventor(s) of the
invention:

Novel 2-cyano-3-(halo)alkoxy-benzenesulfonamide
compounds for combating animal pests

declaro(amos) así mismo que cedo(emos) y
transfiero(erimos), sin limitación, a favor de la sociedad

state as well, that assign, without reservations or limitations
in favour of

constituida y existente de conformidad con las leyes de

BASF Aktiengesellschaft

a corporation constituted and existing in conformity with
the laws of
Germany

domiciliada en

domiciled in
67056 Ludwigshafen, Germany

todos los derechos inherentes a dicha invención y que la
citada Compañía queda facultada para solicitar en su
nombre la patente correspondiente en la República de
Colombia

all rights inherent to said invention and that the above
mentioned company hereby is enabled to apply, in its name,
for the corresponding patent in the Republic of Colombia.

17

Dado y firmado hoy

Given and signed this

Firma

Signature

Wolfgang von Deyn

Henricus Maria Martinus Bastiaans

Matthias Pohlman

Michael Rack

Ernst Baumann

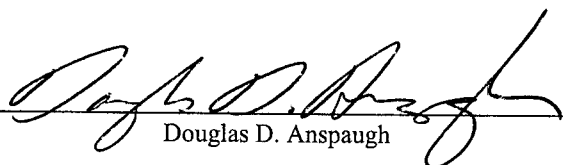
Michael Puhl

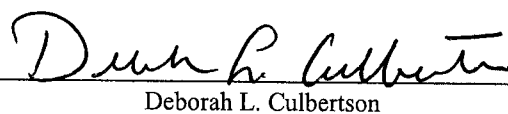
Michael Hofmann

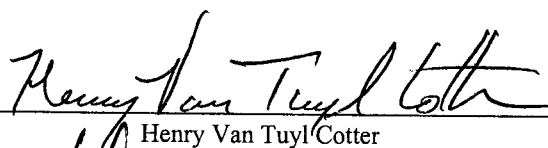
Livio Tedeschi

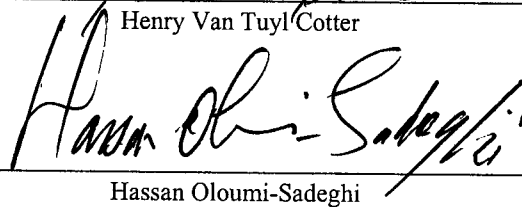
Markus Kordes

Christopher Koradin


Douglas D. Anspaugh


Deborah L. Culbertson


Henry Van Tuyl/Cotter


Hassan Oloumi-Sadeghi

Notarization and legalized by means of Apostille

© CAVELIER ABOGADOS
WPPODERE-343

CO Assignment Form 01 11/98

State of North Carolina)
County of Durham) ss.:

I, Heidi V. Sullivan, a Notary Public for said County and State, do
hereby certify that **DOUGLAS D. ANSPAUGH** personally appeared before me this day and
acknowledged the due execution of the foregoing instrument.

Witness my hand and official seal
this 2nd day of November 2005

Heidi V. Sullivan
Signature of Notary Public

My Commission Expires June 11, 2008

State of North Carolina)
County of Durham) ss.:

I, Heidi V. Sullivan, a Notary Public for said County and State, do
hereby certify that **DEBORAH L. CULBERTSON** personally appeared before me this day and
acknowledged the due execution of the foregoing instrument.

Witness my hand and official seal
this 2nd day of November 2005

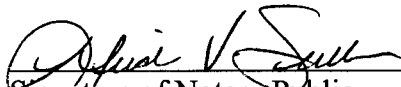

Signature of Notary Public

My Commission Expires June 11, 2008

State of North Carolina)
County of Ramoth) ss.:

I, Heidi V. Sullivan, a Notary Public for said County and State, do
hereby certify that **HENRY VAN TUYL COTTER** personally appeared before me this day and
acknowledged the due execution of the foregoing instrument.

Witness my hand and official seal
this 2nd day of November 2005


Signature of Notary Public

My Commission Expires June 11, 2007

State of North Carolina)
) ss.:
County of Durham)

I, Deborah Martin, a Notary Public for said County and State, do
hereby certify that **HASSAN OLOUMI-SADEGHI** personally appeared before me this day and
acknowledged the due execution of the foregoing instrument.

Witness my hand and official seal
this 8th day of November 2005

Deborah Martin
Signature of Notary Public

My Commission Expires October 13, 2009

**AUTHENTICATIO
CERTIFICATE
ATTACHED**



Office of Register of Deeds

CERTIFICATION OF NOTARY

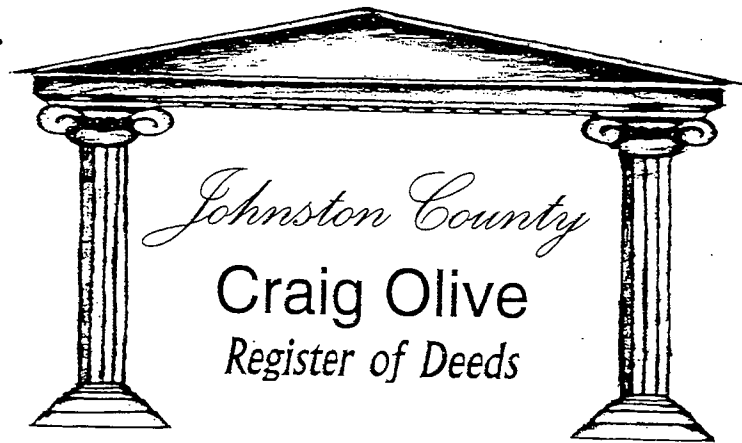
STATE OF NORTH CAROLINA
DURHAM COUNTY

I, Willie L. Covington, Register of Deeds of the aforesaid County and State, do hereby certify that Deborah Martin, at the time of signing this document was a duly commissioned Notary Public in and for the County of Durham, State of North Carolina.

IN WITNESS WHEREOF, I have hereunto set my hand and affixed my official seal. This 22nd day of November, 2005.

Willie L. Covington
Register of Deeds

BY Hipatia Polanco
Hipatia Polanco, Deputy Register of Deeds



Post Office Box 118 • Smithfield, NC 27577 • Telephone: (919) 989-5160 • Fax: (919) 989-5728

CERTIFICATION OF NOTARY

State of North Carolina
Johnston County

I, Craig Olive, Register of Deeds of the aforesaid County and State, do
certify that HEIDI V SULLIVAN, at the time of signing
this document was a duly commissioned Notary Public in and for the
County of Johnston, State of North Carolina. In Witness Whereof, I
have hereunto set my hand and affixed my official seal.

This 30 day of November, 2005.

Craig Olive
Register of Deeds
Johnston County

By: Sandra P Sullivan
~~Deputy~~ / Assistant / Register of Deeds

CAVELIER
ABOGADOS
EDIFICIO SISKI
CARRERA 4a No. 72-35
BOGOTA, 8 - COLOMBIA

CESION

Yo, (nosotros), abajo firmado(s)

domiciliado(s) en

ASSIGNMENT

I (we), the undersigned

Wolfgang von Deyn
An der Bleiche 24, 67435 Neustadt
Germany
Citizen of Germany

Henricus Maria Martinus Bastiaans
Bartholomaeus-Arnoldi-Str. 35, 61250 Usingen
Germany
Citizen of Netherlands

Matthias Pohlman
Bluntschli-Str. 16, 69115 Heidelberg
Germany
Citizen of Germany

Michael Rack
Sandwingert 67, 69123 Heidelberg
Germany
Citizen of Germany

Ernst Baumann
Falkenstr. 6a, 67373 Dudenhofen
Germany
Citizen of Germany

Michael Puhl
Bürstädter Str. 95, 68623 Lampertheim
Germany
Citizen of Germany

Michael Hofmann
Lutherstr. 2, 67059 Ludwigshafen
Germany
Citizen of Germany

Livio Tedeschi
Otto-Beck-Str. 12, 68165 Mannheim
Germany
Citizen of Italy

Markus Kordes
Bensheimer Ring 13 d, 67227 Frankenthal
Germany
Citizen of Germany

Christopher Koradin
Riedlangstr. 15, 67067 Ludwigshafen
Germany
Citizen of Germany

domiciliado(s) en

Douglas D. Anspaugh
4007 Winecott Drive, Apex, NC 27502
United States of America
Citizen of United States of America

Deborah L. Culbertson
6400 Vintage Ridge Lane, Fuquay Varina, NC 27526
United States of America
Citizen of United States of America

Henry Van Tuyl Cotter
8329 Lakewood Drive, Raleigh, NC 27613
United States of America
Citizen of United States of America

Hassan Oloumi-Sadeghi
12105 Pawley's Mill Circle, Raleigh, NC 27614
United States of America
Citizen of United States of America

declaro(amos) bajo juramento ser único(s) y verdadero(s)
inventor(es) de la invención:

state(s) under oath to be sole and true inventor(s) of the
invention:

Novel 2-cyano-3-(halo)alkoxy-benzenesulfonamide
compounds for combating animal pests

declaro(amos) así mismo que cedo(emos) y
transfiero(erimos), sin limitación, a favor de la sociedad

state as well, that assign, without reservations or limitations
in favour of

BASF Aktiengesellschaft

constituída y existente de conformidad con las leyes de

a corporation constituted and existing in conformity with
the laws of
Germany

domiciliada en

domiciled in
67056 Ludwigshafen, Germany

todos los derechos inherentes a dicha invención y que la
citada Compañía queda facultada para solicitar en su
nombre la patente correspondiente en la República de
Colombia

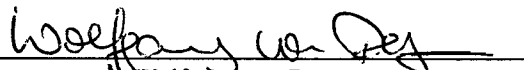
all rights inherent to said invention and that the above
mentioned company hereby is enabled to apply, in its name,
for the corresponding patent in the Republic of Colombia.

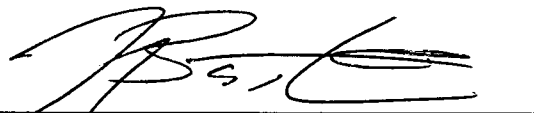
Dado y firmado hoy

Given and signed this 01. Dez. 2005

Firma

Signature

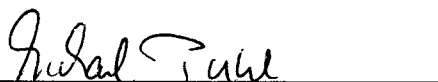

Wolfgang von Deyn

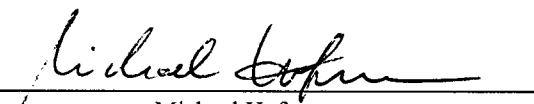

Henricus Maria Martinus Bastiaans


Matthias Pohlman


Michael Rack


Ernst Baumann


Michael Puhl


Michael Hofmann


Livio Tedeschi


Markus Kordes



Christopher Koradin



Douglas D. Anspaugh



Deborah L. Culbertson



Henry Van Tuyl Cotter



Hassan Oloumi-Sadeghi

Notarization and legalized by means of Apostille

© CAVELIER ABOGADOS
WPPODERE-343

CO Assignment Form 01 11/98

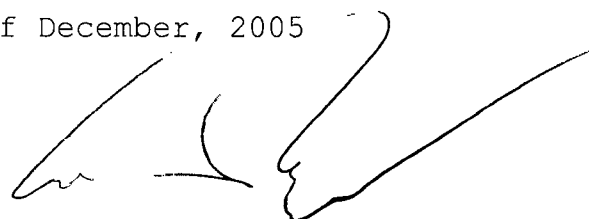
U.R.Nr. 3047/2005

I, Ludwig Draxel-Fischer, notary public at Ludwigshafen/Rhine, Federal Republic of Germany, hereby testify and confirm that the foregoing signatures of

1. Mr. Wolfgang **von Deyn**, residing at An der Bleiche 24, 67435 Neustadt, Germany, personally known to me,
2. Mr. Henricus Maria Martinus **Bastiaans**, residing at Bartholomaeus-Arnoldi-Str. 35, 61259 Usingen, Germany, Citizen of Netherlands, personally known to me,
3. Mr. Matthias **Pohlman**, residing at Bluntschlistr. 16, 69115 Heidelberg, Germany, personally known to me,
4. Mr. Michael **Rack**, residing at Sandwingert 67, 69123 Heidelberg, Germany, personally known to me,
5. Mr. Ernst **Baumann**, residing at Falkenstr. 6a, 67373 Dudenhofen, Germany, personally known to me,
6. Mr. Michael **Puhl**, residing at Bürstädter Str. 95, 68623 Lampertheim, Germany, personally known to me,
7. Mr. Michael **Hofmann**, residing at Lutherstr. 2, 67059 Ludwigshafen, Germany, personally known to me,
8. Mr. Livio **Tedeschi**, residing at Otto-Beck-Str. 12, 68165 Mannheim, Germany, Citizen of Italy, personally known to me,
9. Mr. Markus **Kordes**, residing at Bensheimer Ring 13 d, 67227 Frankenthal, Germany, personally known to me,
10. Mr. Christopher **Koradin**, residing at Riedlangstr. 15, 67067 Ludwigshafen, Germany, personally known to me,

are true and valid;

Ludwigshafen/Rhine, this 1st day of December, 2005



notary public

Wert 5.112,92 €

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Land : Bundesrepublik Deutschland
Diese öffentliche Urkunde
2. ist unterschrieben von Notar
D r a x e l - F i s c h e r
3. in seiner Eigenschaft als
öffentlicher Notar
4. sie ist versehen mit dem Siegel/Stempel
des Notars Ludwig Draxel-Fischer
in Ludwigshafen am Rhein

Bestätigt

5. in Frankenthal (Pfalz)
6. am 7. Dezember 2005
7. durch den Präsidenten des Landgerichts
8. unter Nr. 91 Eb - 1375/05

9. Siegel/Stempel:
10. Unterschrift
Im Auftrag

.....
(Christian Köneke)
Richter am Landgericht

Kostenvermerk:
Gebühr 12,- €



TRADUCCION OFICIAL No. 12021

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 la apostilla en alemán que se encuentran a continuación de la certificación notarial de las firmas de los señores van Deyn, Bastiaans, Pohlman, Rack, Baumann, Puhl, Hofmann, Tedeschi, Kordes y Koradin por el notario de Ludwigshafen am Rhein, Ludwig Draxel-Fischer bajo U.R.No. 3047/2005 del 1 de diciembre de 2005. Fdo.: firma ilegible, Hilo y oblea notarial.-
Valor: 5.112,92 Euros

APOSTILLE
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. País: República Federal de Alemania
Este documento público
2. Ha sido firmado por el notario Draxel-Fischer
3. Actuando en calidad de notario público
4. Lleva el sello oficial del notario Draxel-Fischer,
notario de Ludwigshafen am Rhein

MINISTERIO DE
RELACIONES
EXTERIORES
8 5 2 7 1 6
Luz Arriaga de Herber
COPIA FIEL Y COMPLETA
DEL DOCUMENTO ORIGINAL
DE LA OFICINA DE
LAS FORMAS DE FIRMAS

Certificado

5. en Frankenthal (Pfalz)
6. el 7 de diciembre de 2005
7. por el Presidente del Tribunal Regional
8. bajo el No. 91 Eb – 1375/05
9. Sello
(Hilo y oblea del Tribunal Regional)

10. Firma
Fdo.: firma ilegible
(Christian Köneke)
Juez del Tribunal Regional

NO ASUME
RESPONSABILIDAD
DEL TEXTO
2007 MAY 16 P 12:13
Bam
SEDE DE LEJALIZACIONES
BOGOTÁ D.C.

Costas:
Derechos 12,00 €

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

Bogotá, 10 de mayo de 2006
C. 1075

Traductora e interprete oficial
Luz Arriaga de Herber
Resolución No 599 de 1978

GOMO NOTARIO
BOGOTA

Lee Puga
Lee Puga

7

TRADUCCIÓN OFICIAL 110/2007 DE UN DOCUMENTO ESCRITO EN INGLÉS Y EN ESPAÑOL, REALIZADA POR EDUARDO CALADO NOGUERA, TRADUCTOR OFICIAL APROBADO POR RESOLUCIÓN 541 DEL 27 DE FEBRERO DE 1976 POR EL MINISTERIO DE JUSTICIA Y DEBIDAMENTE REGISTRADO ANTE EL MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES DE LA REPÚBLICA DE COLOMBIA Y MEDIANTE EL CUAL WOLFGANG VON DEYN AN DER BELICE 24, 67435 NEUSTADT, ALEMANIA, CIUDADANO ALEMÁN; HENRICUS MARIA MARTINES BASTIAANS, BARTHOLOMAEUS-ARNOLDI-ST 35, 61250 USINGEN, ALEMANIA, CIUDADANO HOLANDÉS; MATHIAS POHLMAN, BLUNTSCHLISTR. 16, 69115 HEIDELBERG, ALEMANIA, CIUDADANO ALEMÁN; MICHAEL RACK, SANDWINGERT 67, 69123 HEIDELBERG, ALEMANIA, CIUDADANO ALEMÁN; ERNST BAUMANN, FALKENSTR. 6ª, 67373 DUDENHOFEN, ALEMANIA, CIUDADANO ALEMÁN; MICHAEL PUHL, BÜRSTÄDTER STR. 95, 68623 LAMPERTHEIM, ALEMANIA, CIUDADANO ALEMÁN; MICHAEL HOFFMAN, LUTHERSTR. 2, 67059, LUDWIGSHAFEN, ALEMANIA, CIUDADANO ALEMÁN; LIVIO TEDESCHI, OTTO-BECK-STR. 12, 68125, MANNHEIM, ALEMANIA, CIUDADANO ITALIANO; MARKUS KORDES, BENSHEIMER RING 13D, 67227 FRANKENTHAL, ALEMANIA, CIUDADANO ALEMÁN; CHRISTOPHER KORADIN, RIEDLANGTR. 15, 67067, LUDWIGSHAFEN, ALEMANIA, CIUDADANO DE ALEMAN; DOUGLAS D. ANSPAUGH, 4007 WINECORT DRIVE, APEX, NC 27502, ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA, CIUDADANO DE ESTADOS UNIDOS Y DEBORAH L. CULBERTSON, 6400 VINTAGE RIDGE LANE, FUQUAY VARINA, NC 27526, ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA, CIUDADANO DE ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA, HENRY VAN TUYL COTTER, 8329 LAKEWOOD DRIVE, RALEIGH, NC 27613, ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA, CIUDADANO DE ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA Y HASSAN OLOUMI-SADEGHI, 12105 PAWLEY'S MILL CIRCLE, RALEIGH NC 27614, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA, CIUDADANO DE ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA, INVENTORES ÚNICOS Y VERDADEROS DE LA INVENCION: COMPUESTOS NOVEDOSOS DE 2-CIANO-3-(HALO)ALCOXI-BENCENOSULFAMIDA PARA COMBATIR PESTES ANIMALES DECLARAN POR EL PRESENTE QUE CEDEN DICHA

INVENCION SIN RESERVAS NI LIMITACIONES EN FAVOR DE **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** EMPRESA ORGANIZADA Y EXISTENTE BAJO LAS LEYES DE ALEMANIA, DOMICILIADA EN 67056 LUDWIGSHAFEN, ALEMANIA, JUNTO CON TODOS LOS DERECHOS INHERENTES Y QUE DICHA COMPAÑIA QUEDA FACULTADA PARA SOLICITAR EN SU NOMBRE LA PATENTE CORRESPONDIENTE EN LA REPUBLICA DE COLOMBIA.

DADO Y FIRMADO HOY 4 DE JULIO DE 2004.

FIRMADO: DOUGLAS D. ANSPAUGH, DEBORAH L. CULBERTON, HENRY VAN TUYL COTTER, HASSAN OLOUMI-SADEGHI.

ESTADO DE CAROLINA DEL NORTE, CONDADO DE DURHAM

DECLARACIÓN JURAMENTADA

Yo, Heidi V. Sullivan, notario público para dicho condado y estado, por la presente certifico que DOUGLAS D. ANSPAUGH compareció personalmente ante mí hoy y reconoció haber firmado debidamente el documento precedente.

Atestiguo mediante mi firma y sello oficiales hoy 2 de noviembre de 2005.

Firmado: H. V. Sullivan

Mi cargo vence el 11 de junio de 2008.

(Siguen dos autenticaciones del mismo tenor para autenticar la firma de DEBORAH L. CULBERTON y HENRY VAN TUYL COTTER. Además otra autenticación similar autenticando la firma de HASSAN OLOUMI-SADEGHI, pero firmada por DEBORAH MARTIN y fechada el 13 de octubre de 2009.

Sigue la autenticación de las otras diez firmas de los inventores arriba mencionados, y la firma del notario público.

Apostilla # 91, Eb-1375/05

ESTADO DE CAROLINA DEL NORTE. DEPARTAMENTO DEL SECRETARIO DE ESTADO

APOSTILLA

(CONVENCIÓN DE LA HAYA DEL 5 DE OCTUBRE DE 1961)

1. PAÍS: ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA

Este documento público

2. ha sido firmado por SANDRA P. SULLIVAN

3. quien actúa en su calidad de REGISTRADOR ASISTENTE DE ESCRITURAS

CRAIG OLIVE, REGISTRADOR DE ESCRITURAS

4. lleva el sello/estampilla del CONDADO DE JOHNSTON, CAROLINA DEL NORTE.

CERTIFICADO

5. en Raleigh, Carolina del Norte. 6. 16 de diciembre de 2005

7. por el Secretario de estado suplente, estado de Carolina del Norte

8. No. 28466

9. Sello/estampilla: ESTADO DE CAROLINA DEL NORTE, DEPARTAMENTO DE ESTADO.

10. Firma: HALEY H. MONTGOMERY, secretario de estado suplente

FIRMA FACSIMILAR: ELAINE F MARSHALL, secretario de estado.

APOSTILLA

(CONVENCIÓN DE LA HAYA DEL 5 DE OCTUBRE DE 1961)

1. PAÍS: ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA

Este documento público

2. ha sido firmado por HIPATIA POLANCO

3. quien actúa en su calidad de REGISTRADOR SUPLENTE DE ESCRITURAS

WILLIE L. COVINGTON, REGISTRADOR DE ESCRITURAS

4. lleva el sello/estampilla del CONDADO DE DURHAM, CAROLINA DEL NORTE

CERTIFICADO

5. en RALEIGH, CAROLINA DEL NORTE

2005

6. el 16 DE DICIEMBRE DE

MINISTERIO DE
RELACIONES
EXTERIORES

207 MAY 16 P 12 15

Ram
DELEGACIONES
, BOGOTA D.C.

MINISTERIO DE
RELACIONES
EXTERIORES

852719

Eduardo Calles
BOGOTA D.C. BOGOTA D.C.
BOGOTA D.C. BOGOTA D.C.
BOGOTA D.C. BOGOTA D.C.

Alfonso Leiva
Calles Vozquera

5

7. por el Secretario de estado especial suplente, estado de
Carolina del Norte

8. 28469

9. Sello/estampilla:

ESTADO DE CAROLINA DEL NORTE, DEPARTAMENTO DE ESTADO

FIRMADO: HALEY H. MONTGOMERY, SECRETARIO DE ESTADO SUPLENTE

FIRMADO: ELAINE F. MARSHALL, secretario de estado.

COLO-00361-841-163-5

WPCL002G ID 8831

Bogotá, 16 de mayo de 2007.

Eduardo Calado

1000 2007 05 16 12:14
MINISTERIO DE
RELACIONES
EXTERIORES

852717
Eduardo Calado
CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO REEMPLAZA
LAS FUNCIONES INDICADAS

MINISTERIO DE
RELACIONES
EXTERIORES

NO ASUME
RESPONSABILIDAD
DEL TEXTO
2007 MAY 16 P 12:14
Bam
JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTA D.C.

COMO NOTARIO SE
DE LA MANA
Pedro de León
Balleza Roques



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

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
1 June 2006 (01.06.2006)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2006/056433 A2

(51) International Patent Classification:

C07C 311/16 (2006.01) C07C 323/32 (2006.01)
C07C 311/29 (2006.01) C07C 319/20 (2006.01)
C07C 311/39 (2006.01) A01N 41/06 (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/EP2005/012561

(22) International Filing Date:

24 November 2005 (24.11.2005)

(25) Filing Language:

English

(26) Publication Language:

English

(30) Priority Data:

60/631,204 26 November 2004 (26.11.2004) US

(71) Applicant (for all designated States except US): BASF Aktiengesellschaft [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): VON DEYN, Wolfgang [DE/DE]; An der Bleiche 24, 67435 Neustadt (DE). BASTIAANS, Henricus, Maria, Martinus [NL/DE]; Bartholomäus-Arnoldi-Str. 35, 61250 Usingen (DE). POHLMAN, Matthias [DE/DE]; Bluntschli-Str. 16, 69115 Heidelberg (DE). RACK, Michael [DE/DE]; Sandwingert 67, 69123 Heidelberg (DE). BAUMANN, Ernst [DE/DE]; Falkenstr.6a, 67373 Dudenhofen (DE). PUHL, Michael [DE/DE]; Bürstädter Str. 95, 68623 Lampertheim (DE). HOFMANN, Michael [DE/DE]; Lutherstr. 2, 67059 Ludwigshafen (DE). TEDESCHI, Livio [IT/DE]; Otto-Beck-Str. 12, 68165 Mannheim (DE). KORDES, Markus [DE/DE]; Bensheimer Ring 13 d, 67227 Frankenthal (DE). KORADIN, Christopher [DE/DE]; Riedlangstr. 15, 67067 Ludwigshafen (DE).

ANSPAUGH, Douglas, D. [US/US]; 4007 Wincott Drive, Apex, NC 27502 (US). CULBERTSON, Deborah, L. [US/US]; 6400 Vintage Ridge Lane, Fuquay Varina, NC 27526 (US). COTTER, Henry, Van Tuyl [US/US]; 8329 Lakewood Drive, Raleigh, NC 27613 (US). OLOUMI-SADEGHI, Hassan [US/US]; 12105 Pawley's Mill Circle, Raleigh, NC 27614 (US).

(74) Common Representative: BASF Aktiengesellschaft; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, 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, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

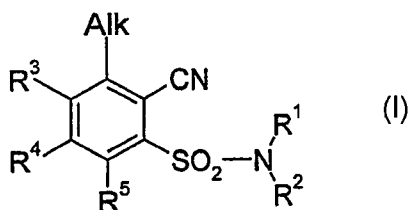
(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT,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

Published:

— without international search report and to be republished upon receipt of that report

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

(54) Title: NOVEL 2-CYANO-3-(HALO)ALKOXY-BENZENESULFONAMIDE COMPOUNDS FOR COMBATING ANIMAL PESTS



(57) Abstract: The invention relates to 2-cyano-3-(halo)alkoxy-benzenesulfonamide compounds (I), where the variables Alk and R1 to R5 are as defined in claim 1, and/or to their agriculturally useful salts. Moreover, the present invention relates to: the use of compounds (I) and/or their salts for combating animal pests; agricultural compositions comprising

such an amount of at least one compound of the general formula (I) and/or at least one agriculturally useful salt of (I) and at least one inert liquid and/or solid agronomically acceptable carrier that it has a pesticidal action and, if desired, at least one surfactant; and a method of combating animal pests which comprises contacting the animal pests, their habit, breeding ground, food supply, plant, seed, soil, area, material or environment in which the animal pests are growing or may grow, or the materials, plants, seeds, soils, surfaces or spaces to be protected from animal attack or infestation with a pesticidally effective amount of at least one 2-cyano-3-(halo)alkoxy-benzenesulfonamide compound of the formula (I) and/or at least one agriculturally acceptable salt thereof; a method for the for the protection of seeds from soil insects and of the resulting plant's roots and shoots from soil and foliar insects comprising contacting the seeds before sowing and/or after pregermination with a 2-cyano-3-(halo)alkoxy-benzenesulfonamide compound of the general formula (I).

Novel 2-cyano-3-(halo)alkoxy-benzenesulfonamide compounds for combating animal pests

5 The present invention relates to 2-cyano-3-(halo)alkoxy-benzenesulfonamide compounds and to the agriculturally useful salts thereof and to compositions comprising such compounds. The invention also relates to the use of the 2-cyano-3-(halo)alkoxy-benzenesulfonamide compounds, of their salts or of compositions comprising them for combating animal pests.

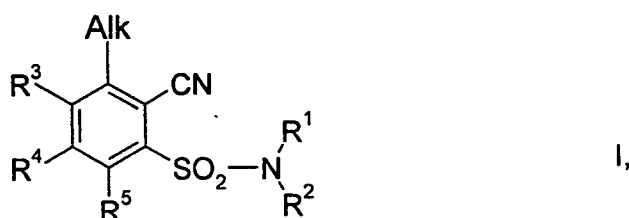
10 Animal pests destroy growing and harvested crops and attack wooden dwelling and commercial structures, causing large economic loss to the food supply and to property. While a large number of pesticidal agents are known, due to the ability of target pests to develop resistance to said agents, there is an ongoing need for new agents for combating animal pests. In particular, animal pests such as insects and acaridae are difficult to be effectively controlled.

EP-A 033 984 describes substituted 2-cyanobenzenesulfonamide compounds having an aphicidal activity. The benzenesulfonamide compounds carry, inter alia, a fluorine or chlorine atom or a methyl group in the 3-position of the phenyl ring.

20 Also disclosed is 2-cyano-5-trifluoromethoxy-N,N-dimethylbenzenesulfonamide. However, the pesticidal activity of said compounds is unsatisfactory and they are only taught to be active against aphids.

25 Therefore, it has been an object of the present invention to provide compounds having a good pesticidal activity, especially against difficult to control insects and acaridae.

It has been found that these objects are solved by the 2-cyano-3-(halo)alkoxy-benzenesulfonamide compounds of formula I



30 where

Alk is C₁-C₄-alkoxy or C₁-C₄-haloalkoxy;

R¹ is C₁-C₆-alkyl or C₂-C₆-alkenyl;

35

R² is C₁-C₆-alkyl, C₂-C₆-alkenyl, C₂-C₆-alkinyl, C₃-C₈-cycloalkyl or C₁-C₄-alkoxy, wherein the five last-mentioned radicals may be unsubstituted, partially or fully halogenated and/or may carry one, two, or three radicals selected from the group consisting of hydroxy, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-alkylthio, C₁-C₄-alkylsulfinyl, C₁-C₄-alkylsulfonyl, C₁-C₄-haloalkoxy, C₁-C₄-haloalkylthio, C₁-C₄-alkoxycarbonyl, cyano, amino, (C₁-C₄-alkyl)amino, di-(C₁-C₄-alkyl)amino, C₃-C₈-cycloalkyl and phenyl, it

40

Ursprüngliche Fassung
Nichts ändern

being possible for phenyl to be unsubstituted, partially or fully halogenated and/or to carry one, two or three substituents selected from the group consisting of C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-haloalkoxy; and

- 5 R³, R⁴ and R⁵ are independently of one another selected from the group consisting of hydrogen, halogen, cyano, nitro, C₁-C₆-alkyl, C₃-C₈-cycloalkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-alkylthio, C₁-C₄-alkylsulfinyl, C₁-C₄-alkylsulfonyl, C₁-C₄-haloalkoxy, C₁-C₄-haloalkylthio, C₂-C₆-alkenyl, C₂-C₆-alkinyl, C₁-C₄-alkoxycarbonyl, amino, (C₁-C₄-alkyl)amino, di-(C₁-C₄-alkyl)amino, aminocarbonyl, 10 (C₁-C₄-alkyl)aminocarbonyl and di-(C₁-C₄-alkyl)aminocarbonyl;

and by their agriculturally acceptable salts.

- 15 The compounds of formula I and their agriculturally acceptable salts have a high pesticidal activity, especially against difficult to control insects and acaridae.

Accordingly, the present invention relates to novel 2-cyano-3-(halo)alkoxy-benzenesulfonamide compounds of the formula I and to their agriculturally useful salts.

- 20 Moreover, the present invention relates to
- the use of compounds I and/or their salts for combating animal pests;
 - agricultural compositions comprising such an amount of at least one 2-cyano-3-(halo)alkoxy-benzenesulfonamide compound of the formula I and/or at least one agriculturally useful salt of I and at least one inert liquid and/or solid agronomi- 25 cally acceptable carrier that it has a pesticidal action and, if desired, at least one surfactant; and
 - a method of combating animal pests which comprises contacting the animal pests, their habit, breeding ground, food supply, plant, seed, soil, area, material or environment in which the animal pests are growing or may grow, or the mate- 30 rials, plants, seeds, soils, surfaces or spaces to be protected from animal attack or infestation with a pesticidally effective amount of at least one 2-cyano-3-(halo)alkoxy-benzenesulfonamide compound of the formula I and/or at least one agriculturally acceptable salt thereof.
 - a method for the for the protection of seeds from soil insects and of the resulting plant's roots and shoots from soil and foliar insects comprising contacting the 35 seeds before sowing and/or after pregermination with a 2-cyano-3-(halo)alkoxy-benzenesulfonamide compound of the general formula I

- 40 In the variables Alk and R¹ to R⁵, the compounds of formula I may have one or more centers of chirality, in which case they are present as mixtures of enantiomers or diastereomers. The present invention provides both the pure enantiomes or diastereomers or mixtures thereof.

3

Salts of the compounds of the formula I which are suitable for the use according to the invention are especially agriculturally acceptable salts. They can be formed in a customary method, e.g. by reacting the compound with an acid of the anion in question.

- 5 Suitable agriculturally useful salts are especially the salts of those cations or the acid addition salts of those acids whose cations and anions, respectively, do not have any adverse effect on the action of the compounds according to the present invention, which are useful for combating harmful insects or arachnids. Thus, suitable cations are in particular the ions of the alkali metals, preferably lithium, sodium and potassium, of
10 the alkaline earth metals, preferably calcium, magnesium and barium, and of the transition metals, preferably manganese, copper, zinc and iron, and also the ammonium ion which may, if desired, carry one to four C₁-C₄-alkyl substituents and/or one phenyl or benzyl substituent, preferably diisopropylammonium, tetramethylammonium, tetrabutylammonium, trimethylbenzylammonium, furthermore phosphonium ions, sulfonium ions, preferably tri(C₁-C₄-alkyl)sulfonium, and sulfoxonium ions, preferably tri(C₁-C₄-alkyl)sulfoxonium.

- Anions of useful acid addition salts are primarily chloride, bromide, fluoride, hydrogen sulfate, sulfate, dihydrogen phosphate, hydrogen phosphate, phosphate, nitrate, hydrogen carbonate, carbonate, hexafluorosilicate, hexafluorophosphate, benzoate, and
20 the anions of C₁-C₄-alkanoic acids, preferably formate, acetate, propionate and butyrate. They can be formed by reacting the compounds of the formulae I with an acid of the corresponding anion, preferably of hydrochloric acid, hydrobromic acid, sulfuric acid, phosphoric acid or nitric acid.

- 25 The organic moieties mentioned in the above definitions of the variables are - like the term halogen - collective terms for individual listings of the individual group members. The prefix C_n-C_m indicates in each case the possible number of carbon atoms in the group.

- 30 The term halogen denotes in each case fluorine, bromine, chlorine or iodine.

Examples of other meanings are :

- 35 The term "C₁-C₄-alkyl" as used herein and the alkyl moieties of alkylamino and dialkylamino refer to a saturated straight-chain or branched hydrocarbon radical having 1 to 4 carbon atoms, i.e., for example methyl, ethyl, propyl, 1-methylethyl, butyl, 1-methylpropyl, 2-methylpropyl or 1,1-dimethylethyl.
- 40 The term "C₁-C₆-alkyl" as used herein refers to a saturated straight-chain or branched hydrocarbon radical having 1 to 6 carbon atoms, for example one of the radicals mentioned under C₁-C₄-alkyl and also n-pentyl, 1-methylbutyl, 2-methylbutyl, 3-methylbutyl, 2,2-dimethylpropyl, 1-ethylpropyl, n-hexyl, 1,1-dimethylpropyl, 1,2-dimethylpropyl, 1-methylpentyl, 2-methylpentyl, 3-methylpentyl, 4-methylpentyl, 1,1-dimethylbutyl, 1,2-dimethylbutyl, 1,3-dimethylbutyl, 2,2-dimethylbutyl, 2,3-dimethylbutyl, 3,3-dimethylbutyl,
- 45

1-ethylbutyl, 2-ethylbutyl, 1,1,2-trimethylpropyl, 1,2,2-trimethylpropyl, 1-ethyl-1-methylpropyl, 1-ethyl-2-methylpropyl.

5 The term "C₁-C₄-haloalkyl" as used herein refers to a straight-chain or branched saturated alkyl radical having 1 to 4 carbon atoms (as mentioned above), where some or all of the hydrogen atoms in these radicals may be replaced by fluorine, chlorine, bromine and/or iodine, i.e., for example chloromethyl, dichloromethyl, trichloromethyl, fluoro-

10 methyl, difluoromethyl, trifluoromethyl, chlorofluoromethyl, dichlorofluoromethyl, chlorodifluoromethyl, 2-fluoroethyl, 2-chloroethyl, 2-bromoethyl, 2-iodoethyl, 2,2-difluoroethyl, 2,2,2-trifluoroethyl, 2-chloro-2-fluoroethyl, 2-chloro-2,2-difluoroethyl, 2,2-dichloro-2-fluoroethyl, 2,2,2-trichloroethyl, pentafluoroethyl, 2-fluoropropyl, 3-fluoropropyl, 2,2-

15 difluoropropyl, 2,3-difluoropropyl, 2-chloropropyl, 3-chloropropyl, 2,3-dichloropropyl, 2-bromopropyl, 3-bromopropyl, 3,3,3-trifluoropropyl, 3,3,3-trichloropropyl, 2,2,3,3,3-pentafluoropropyl, heptafluoropropyl, 1-(fluoromethyl)-2-fluoroethyl, 1-(chloromethyl)-2-chloroethyl, 1-(bromomethyl)-2-bromoethyl, 4-fluorobutyl, 4-chlorobutyl, 4-bromobutyl or nonafluorobutyl.

The term "C₁-C₄-alkoxy" as used herein refers to a straight-chain or branched saturated alkyl radical having 1 to 4 carbon atoms (as mentioned above) which is attached via an

20 oxygen atom, i.e., for example methoxy, ethoxy, n-propoxy, 1-methylethoxy, n-butoxy, 1-methylpropoxy, 2-methylpropoxy or 1,1-dimethylethoxy.

The term "C₁-C₄-haloalkoxy" as used herein refers to a C₁-C₄-alkoxy radical as mentioned above which is partially or fully substituted by fluorine, chlorine, bromine and/or

25 iodine, i.e., for example, chloromethoxy, dichloromethoxy, trichloromethoxy, fluoromethoxy, difluoromethoxy, trifluoromethoxy, chlorofluoromethoxy, dichlorofluoromethoxy, chlorodifluoromethoxy, 2-fluoroethoxy, 2-chloroethoxy, 2-bromoethoxy, 2-iodoethoxy, 2,2-difluoroethoxy, 2,2,2-trifluoroethoxy, 2-chloro-2-fluoroethoxy, 2-chloro-2,2-difluoroethoxy, 2,2-dichloro-2-fluoroethoxy, 2,2,2-trichloroethoxy, pentafluoroethoxy, 2-fluoropropoxy, 3-fluoropropoxy, 2,2-difluoropropoxy, 2,3-difluoropropoxy, 2-

30 chloropropoxy, 3-chloropropoxy, 2,3-dichloropropoxy, 2-bromopropoxy, 3-bromopropoxy, 3,3,3-trifluoropropoxy, 3,3,3-trichloropropoxy, 2,2,3,3,3-pentafluoropropoxy, heptafluoropropoxy, 1-(fluoromethyl)-2-fluoroethoxy, 1-(chloromethyl)-2-chloroethoxy, 1-(bromomethyl)-2-bromoethoxy, 4-fluorobutoxy, 4-

35 chlorobutoxy, 4-bromobutoxy or nonafluorobutoxy.

The term "C₁-C₄-alkylthio" (C₁-C₄-alkyl-S-) as used herein refers to a straight-chain or branched saturated alkyl radical having 1 to 4 carbon atoms (as mentioned above) which is attached via a sulfur atom, i.e., for example methylthio, ethylthio, n-propylthio,

40 1-methylethylthio, butylthio, 1-methylpropylthio, 2-methylpropylthio or 1,1-dimethylethylthio.

The term "C₁-C₄-haloalkylthio" (C₁-C₄-haloalkyl-S-) as used herein refers to a straight-chain or branched saturated alkyl radical having 1 to 4 carbon atoms (as mentioned

45 above), where some or all of the hydrogen atoms in these radicals may be replaced by

fluorine, chlorine, bromine and/or iodine, i.e., for example chloromethylthio, dichloromethylthio, trichloromethylthio, fluoromethylthio, difluoromethylthio, trifluoromethylthio, chlorofluoromethylthio, dichlorofluoromethylthio, chlorodifluoromethylthio, 2-fluoroethylthio, 2-chloroethylthio, 2-bromoethylthio, 2-iodoethylthio, 2,2-difluoroethylthio, 2,2,2-trifluoroethylthio, 2-chloro-2-fluoroethylthio, 2-chloro-2,2-difluoroethylthio, 2,2-dichloro-2-fluoroethylthio, 2,2,2-trichloroethylthio, pentafluoroethylthio, 2-fluoropropylthio, 3-fluoropropylthio, 2,2-difluoropropylthio, 2,3-difluoropropylthio, 2-chloropropylthio, 3-chloropropylthio, 2,3-dichloropropylthio, 2-bromopropylthio, 3-bromopropylthio, 3,3,3-trifluoropropylthio, 3,3,3-trichloropropylthio, 2,2,3,3,3-pentafluoropropylthio, heptafluoropropylthio, 1-(fluoromethyl)-2-fluoroethylthio, 1-(chloromethyl)-2-chloroethylthio, 1-(bromomethyl)-2-bromoethylthio, 4-fluorobutylthio, 4-chlorobutylthio, 4-bromobutylthio or nonafluorobutylthio.

The term " C_1 - C_4 -alkylsulfinyl" (C_1 - C_4 -alkyl-S(=O)-), as used herein refers to a straight-chain or branched saturated hydrocarbon radical (as mentioned above) having 1 to 4 carbon atoms bonded through the sulfur atom of the sulfinyl group at any bond in the alkyl radical, i.e., for example SO-CH₃, SO-C₂H₅, n-propylsulfinyl, 1-methylethylsulfinyl, n-butylsulfinyl, 1-methylpropylsulfinyl, 2-methylpropylsulfinyl, 1,1-dimethylethylsulfinyl, n-pentylsulfinyl, 1-methylbutylsulfinyl, 2-methylbutylsulfinyl, 3-methylbutylsulfinyl, 1,1-dimethylpropylsulfinyl, 1,2-dimethylpropylsulfinyl, 2,2-dimethylpropylsulfinyl or 1-ethylpropylsulfinyl.

The term " C_1 - C_4 -alkylsulfonyl" (C_1 - C_4 -alkyl-S(=O)₂-) as used herein refers to a straight-chain or branched saturated alkyl radical having 1 to 4 carbon atoms (as mentioned above) which is bonded via the sulfur atom of the sulfonyl group at any bond in the alkyl radical, i.e., for example SO₂-CH₃, SO₂-C₂H₅, n-propylsulfonyl, SO₂-CH(CH₃)₂, n-butylsulfonyl, 1-methylpropylsulfonyl, 2-methylpropylsulfonyl or SO₂-C(CH₃)₃.

The term " C_1 - C_4 -alkoxycarbonyl" as used herein refers to a straight-chain or branched alkoxy radical (as mentioned above) having 1 to 4 carbon atoms attached via the carbon atom of the carbonyl group, i.e., for example methoxycarbonyl, ethoxycarbonyl, n-propoxycarbonyl, 1-methylethoxycarbonyl, n-butoxycarbonyl, 1-methylpropoxycarbonyl, 2-methylpropoxycarbonyl or 1,1-dimethylethoxycarbonyl.

The term " $(C_1$ - C_4 -alkyl)amino" as used herein refers to, for example, methylamino, ethylamino, n-propylamino, 1-methylethylamino, n-butylamino, 1-methylpropylamino, 2-methylpropylamino or 1,1-dimethylethylamino.

The term " $(C_1$ - C_4 -alkyl)aminocarbonyl" (C_1 - C_4 -alkyl-NH-CO-) as used herein refers to, for example, methyl-NH-CO-, ethyl-NH-CO-, n-propyl-NH-CO-, 1-methylethyl-NH-CO-, n-butyl-NH-CO-, 1-methylpropyl-NH-CO-, 2-methylpropyl-NH-CO- or 1,1-dimethylethyl-NH-CO-.

The term "di- $(C_1$ - C_4 -alkyl)amino" as used herein refers to, for example, N,N-dimethylamino, N,N-diethylamino, N,N-di-(1-methylethyl)amino, N,N-dipropylamino,

N,N-dibutylamino, N,N-di-(1-methylpropyl)amino, N,N-di-(2-methylpropyl)amino, N,N-di-(1,1-dimethylethyl)amino, N-ethyl-N-methylamino, N-methyl-N-propylamino, N-methyl-N-(1-methylethyl)amino, N-butyl-N-methylamino, N-methyl-N-(1-methylpropyl)amino, N-methyl-N-(2-methylpropyl)amino, N-(1,1-dimethylethyl)-N-methylamino, N-ethyl-N-propylamino, N-ethyl-N-(1-methylethyl)amino, N-butyl-N-ethylamino, N-ethyl-N-(1-methylpropyl)amino, N-ethyl-N-(2-methylpropyl)amino, N-ethyl-N-(1,1-dimethylethyl)amino, N-(1-methylethyl)-N-propylamino, N-butyl-N-propylamino, N-(1-methylpropyl)-N-propylamino, N-(2-methylpropyl)-N-propylamino, N-(1,1-dimethylethyl)-N-propylamino, N-butyl-N-(1-methylethyl)amino, N-(1-methylethyl)-N-(1-methylpropyl)amino, N-(1-methylethyl)-N-(2-methylpropyl)amino, N-(1,1-dimethylethyl)-N-(1-methylethyl)amino, N-butyl-N-(1-methylpropyl)amino, N-butyl-N-(2-methylpropyl)amino, N-butyl-N-(1,1-dimethylethyl)amino, N-(1-methylpropyl)-N-(2-methylpropyl)amino, N-(1,1-dimethylethyl)-N-(1-methylpropyl)amino or N-(1,1-dimethylethyl)-N-(2-methylpropyl)amino.

The term "di-(C₁-C₄-alkyl)aminocarbonyl" (di-(C₁-C₄-alkyl)amino-CO-) as used herein refers to, for example, N,N-dimethylamino-CO-, N,N-diethylamino-CO-, N,N-di-(1-methylethyl)amino-CO-, N,N-dipropylamino-CO-, N,N-dibutylamino-CO-, N,N-di-(1-methylpropyl)amino-CO-, N,N-di-(2-methylpropyl)amino-CO-, N,N-di-(1,1-dimethylethyl)amino-CO-, N-ethyl-N-methylamino-CO-, N-methyl-N-propylamino-CO-, N-methyl-N-(1-methylethyl)amino-CO-, N-butyl-N-methylamino-CO-, N-methyl-N-(1-methylpropyl)amino-CO-, N-methyl-N-(2-methylpropyl)amino-CO-, N-(1,1-dimethylethyl)-N-methylamino-CO-, N-ethyl-N-propylamino-CO-, N-ethyl-N-(1-methylethyl)amino-CO-, N-butyl-N-ethylamino-CO-, N-ethyl-N-(1-methylpropyl)amino-CO-, N-ethyl-N-(2-methylpropyl)amino-CO-, N-ethyl-N-(1,1-dimethylethyl)amino-CO-, N-(1-methylethyl)-N-propylamino-CO-, N-butyl-N-propylamino-CO-, N-(1-methylpropyl)-N-propylamino-CO-, N-(2-methylpropyl)-N-propylamino-CO-, N-(1,1-dimethylethyl)-N-propylamino-CO-, N-butyl-N-(1-methylethyl)amino-CO-, N-(1-methylethyl)-N-(1-methylpropyl)amino-CO-, N-(1-methylethyl)-N-(2-methylpropyl)amino-CO-, N-(1,1-dimethylethyl)-N-(1-methylethyl)amino-CO-, N-butyl-N-(1-methylpropyl)amino-CO-, N-butyl-N-(2-methylpropyl)amino-CO-, N-butyl-N-(1,1-dimethylethyl)amino-CO-, N-(1-methylpropyl)-N-(2-methylpropyl)amino-CO-, N-(1,1-dimethylethyl)-N-(1-methylpropyl)amino-CO- or N-(1,1-dimethylethyl)-N-(2-methylpropyl)amino-CO-.

The term "C₂-C₆-alkenyl" as used herein refers to a straight-chain or branched mono-unsaturated hydrocarbon radical having 2 to 6 carbon atoms and a double bond in any position, i.e., for example ethenyl, 1-propenyl, 2-propenyl, 1-methyl-ethenyl, 1-butenyl, 2-butenyl, 3-butenyl, 1-methyl-1-propenyl, 2-methyl-1-propenyl, 1-methyl-2-propenyl, 2-methyl-2-propenyl, 1-pentenyl, 2-pentenyl, 3-pentenyl, 4-pentenyl, 1-methyl-1-butenyl, 2-methyl-1-butenyl, 3-methyl-1-butenyl, 1-methyl-2-butenyl, 2-methyl-2-butenyl, 3-methyl-2-butenyl, 1-methyl-3-butenyl, 2-methyl-3-butenyl, 3-methyl-3-butenyl, 1,1-dimethyl-2-propenyl, 1,2-dimethyl-1-propenyl, 1,2-dimethyl-2-propenyl, 1-ethyl-1-propenyl, 1-ethyl-2-propenyl, 1-hexenyl, 2-hexenyl, 3-hexenyl, 4-hexenyl, 5-hexenyl, 1-methyl-1-pentenyl, 2-methyl-1-pentenyl, 3-methyl-1-pentenyl, 4-methyl-1-pentenyl, 1-methyl-2-pentenyl, 2-methyl-2-pentenyl, 3-methyl-2-pentenyl, 4-methyl-2-pentenyl, 1-

7

methyl-3-pentenyl, 2-methyl-3-pentenyl, 3-methyl-3-pentenyl, 4-methyl-3-pentenyl, 1-methyl-4-pentenyl, 2-methyl-4-pentenyl, 3-methyl-4-pentenyl, 4-methyl-4-pentenyl, 1,1-dimethyl-2-butenyl, 1,1-dimethyl-3-butenyl, 1,2-dimethyl-1-butenyl, 1,2-dimethyl-2-butenyl, 1,2-dimethyl-3-butenyl, 1,3-dimethyl-1-butenyl, 1,3-dimethyl-2-butenyl, 1,3-dimethyl-3-butenyl, 2,2-dimethyl-3-butenyl, 2,3-dimethyl-1-butenyl, 2,3-dimethyl-2-butenyl, 2,3-dimethyl-3-butenyl, 3,3-dimethyl-1-butenyl, 3,3-dimethyl-2-butenyl, 1-ethyl-1-butenyl, 1-ethyl-2-butenyl, 1-ethyl-3-butenyl, 2-ethyl-1-butenyl, 2-ethyl-2-butenyl, 2-ethyl-3-butenyl, 1,1,2-trimethyl-2-propenyl, 1-ethyl-1-methyl-2-propenyl, 1-ethyl-2-methyl-1-propenyl and 1-ethyl-2-methyl-2-propenyl.

10

The term "C₂-C₆-alkynyl" as used herein refers to a straight-chain or branched aliphatic hydrocarbon radical which contains a C-C triple bond and has 2 to 6 carbons atoms: for example ethynyl, prop-1-yn-1-yl, prop-2-yn-1-yl, n-but-1-yn-1-yl, n-but-1-yn-3-yl, n-but-1-yn-4-yl, n-but-2-yn-1-yl, n-pent-1-yn-1-yl, n-pent-1-yn-3-yl, n-pent-1-yn-4-yl, n-pent-1-yn-5-yl, n-pent-2-yn-1-yl, n-pent-2-yn-4-yl, n-pent-2-yn-5-yl, 3-methylbut-1-yn-3-yl, 3-methylbut-1-yn-4-yl, n-hex-1-yn-1-yl, n-hex-1-yn-3-yl, n-hex-1-yn-4-yl, n-hex-1-yn-5-yl, n-hex-1-yn-6-yl, n-hex-2-yn-1-yl, n-hex-2-yn-4-yl, n-hex-2-yn-5-yl, n-hex-2-yn-6-yl, n-hex-3-yn-1-yl, n-hex-3-yn-2-yl, 3-methylpent-1-yn-1-yl, 3-methylpent-1-yn-3-yl, 3-methylpent-1-yn-4-yl, 3-methylpent-1-yn-5-yl, 4-methylpent-1-yn-1-yl, 4-methylpent-2-yn-4-yl or 4-methylpent-2-yn-5-yl and the like.

20

The term "C₃-C₈-cycloalkyl" as used herein refers to a monocyclic hydrocarbon radical having 3 to 8 carbon atoms, for example cyclopropyl, cyclobutyl, cyclopentyl, cyclohexyl, cycloheptyl or cyclooctyl.

25

Among the 2-cyano-3-(halo)alkoxy-benzenesulfonamide compounds of formula I, preference is given to those in which the variables Alk, R¹ and R², independently of one another, but in particular in combination, have the meanings given below:

30 Alk is Methoxy, Ethoxy, Difluoromethoxy, Trifluoromethoxy or Chlorodifluoromethoxy;
 R¹ is C₁-C₄-alkyl, especially methyl or ethyl;
 R² is C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-alkylthio-C₁-C₄-alkyl, C₂-C₄-alkynyl or C₃-C₆-cycloalkyl, in particular methyl, ethyl, 1-methylethyl, cyclopropyl, 2-methoxy-ethyl, 2-methylthio-ethyl or prop-2-yn-1-yl.

35

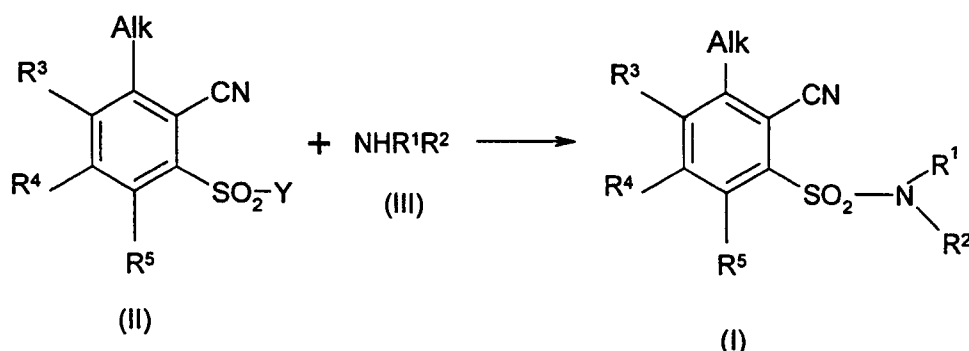
A preferred embodiment of the present invention relates to 2-cyano-3-(halo)alkoxy-benzenesulfonamide compounds of the formula I where the moiety -NR¹R² has the following meanings:

8

- Another preferred embodiment of the present invention relates to 2-cyano-3-(halo)alkoxy-benzenesulfonamide compounds of the formula I where the variables R¹ and R² have the meanings mentioned above and in particular the meanings given as being preferred and at least one of the radicals R³, R⁴ or R⁵ is different from hydrogen. Preferably one or two of the radicals R³, R⁴ and R⁵ represent hydrogen, wherein more preferably R⁴ represents hydrogen. Amongst these compounds preference is given to those compounds wherein R³ is different from hydrogen and preferably represents halogen, especially chlorine or fluorine, and the other radicals R⁴ and R⁵ are hydrogen. Other preferred compounds are those wherein R⁵ is different from hydrogen and preferably represents halogen, especially chlorine or fluorine, and the other radicals R⁴ and R³ are hydrogen.
- Another preferred embodiment of the present invention relates to 2-cyano-3-(halo)alkoxy-benzenesulfonamide compounds of the formula I where the variables R¹ and R² have the meanings mentioned above and in particular the meanings given as being preferred and each of the radicals R³, R⁴ and R⁵ represent hydrogen.

The 2-cyano-3-(halo)alkoxy-benzenesulfonamide compounds of the formula I can be prepared, for example, by reacting a 2-cyanobenzenesulfonylhalide II with ammonia or a primary amine (III), similarly to a process described in J. March, 4th edition 1992, p. 499 (see Scheme 1).

Scheme 1:



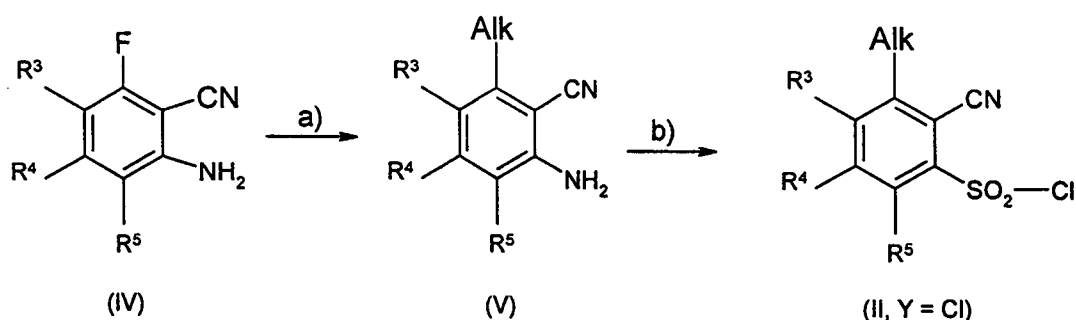
- 10 In Scheme 1 the variables Alk and R¹ to R⁵ are as defined above and Y is halogen, especially chlorine or bromine. The reaction of a sulfonylhalide II, especially a sulfonylchloride, with an amine III is usually carried out in the presence of a solvent. Suitable solvents are polar solvents which are inert under the reaction conditions, for example C₁-C₄-alkanols such as methanol, ethanol, n-propanol or isopropanol, dialkyl
- 15 ethers such as diethyl ether, diisopropyl ether or methyl tert-butyl ether, cyclic ethers such as dioxane or tetrahydrofuran, acetonitrile, carboxamides such as N,N-dimethyl formamide, N,N-dimethyl acetamide or N-methylpyrrolidinone, water, (provided the sulfonylhalide II is sufficiently resistant to hydrolysis under the reaction conditions used) or a mixture thereof.
- 20 In general, the amine III is employed in an at least equimolar amount, preferably at least 2-fold molar excess, based on the sulfonylhalide II, to bind the hydrogen halide formed. It may be advantageous to employ the primary amine III in an up to 6-fold molar excess, based on the sulfonylhalide II.
- 25 It may be advantageous to carry out the reaction in the presence of an auxiliary base. Suitable auxiliary bases include organic bases, for example tertiary amines, such as aliphatic tertiary amines, such as trimethylamine, triethylamine or diisopropylamine, cycloaliphatic tertiary amines such as N-methylpiperidine or aromatic amines such as
- 30 pyridine, substituted pyridines such as 2,3,5-collidine, 2,4,6-collidine, 2,4-lutidine, 3,5-lutidine or 2,6-lutidine, and inorganic bases, for example alkali metal carbonates and alkaline earth metal carbonates such as lithium carbonate, potassium carbonate and sodium carbonate, calcium carbonate and alkaline metal hydrogencarbonates such as sodium hydrogen carbonate.
- 35

The molar ratio of auxiliary base to sulfonylhalide II is preferably in the range of from 1:1 to 4:1, preferably 1:1 to 2:1. If the reaction is carried out in the presence of an auxiliary base, the molar ratio of primary amine III to sulfonylhalide II usually is 1:1 to 1.5:1.

- 5 In general, the reaction is carried out at a reaction temperature ranging from 0°C to the boiling point of the solvent, preferably from 0 to 30°C.

If not commercially available, the sulfonylhalide compounds II where the variables Alk and R³ to R⁵ are as defined above may be prepared, for example by one of the processes as described below.

Scheme 2:



- 15 2-Amino-6-fluoro-benzonitrile is commercially available or can be prepared according to US 4,504,660.

a) Conversion of the 2-amino-6-fluoro-benzonitriles IV to the alkoxy analogues V by reacting IV with an appropriate alkoxide such as sodium methoxide and sodium ethoxide is preferably carried out in an inert organic solvent, for example an ether such as diethyl ether, diisopropyl ether, tetrahydrofuran, dioxane, or in the respective alcohol, or in a carboxamide such as N,N-dimethyl formamide, N,N-dimethyl acetamide or N-methylpyrrolidinone, or in dimethylsulfoxide or in a mixture of the above mentioned solvents.

The amount of alkoxide should preferably be about equimolar to the amount of IV. However, also an excess of alkoxide from about 100 to 300 molar-%, based on the amount of IV, can be applied in order to accelerate the conversion.

A suitable temperature range is from 0 to 120°C, in particular 50 to 100°C.

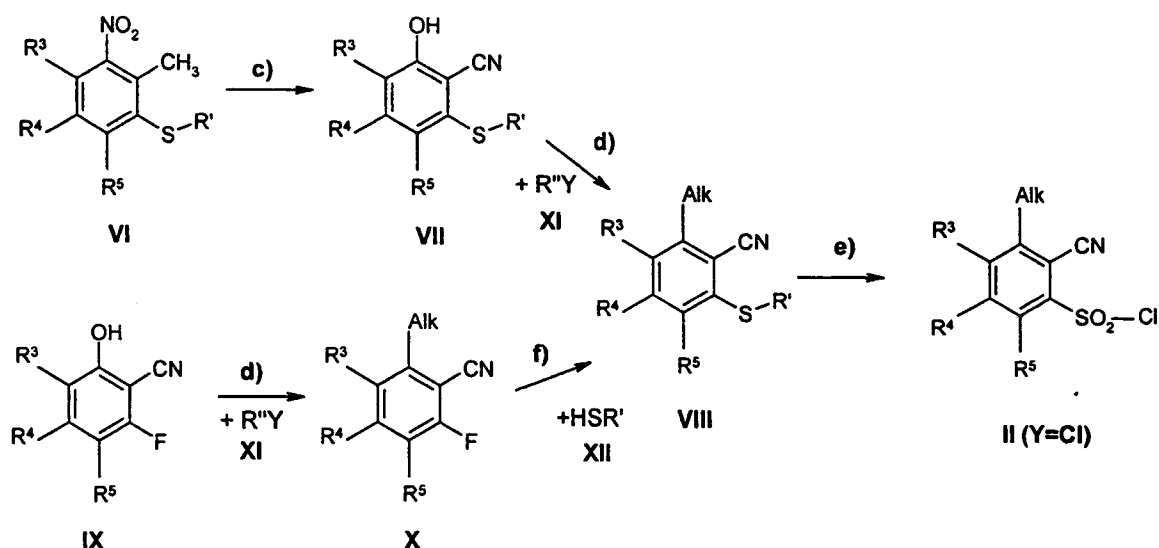
b) subsequent conversion of the amino group of the compound V into the corresponding diazonium group followed by reacting the diazonium salt with sulfur dioxide in the presence of copper(II) chloride to afford the sulfonylchloride II. Suitable nitrosating agents are nitrosonium tetrafluoroborate, nitrosyl chloride, nitrosyl sulfuric acid, alkyl nitriles such as tert.-butyl nitrile, or salts of nitrous acid such as sodium nitrite. Preferably, sodium nitrite is used as nitrous acid salt.

In general, the sulfur dioxide is dissolved in glacial acetic acid.

The compounds of formula V may also be prepared according to methods described in WO 94/18980 using ortho-nitroanilines as precursors or in WO 00/59868 using isatin precursors.

5

Scheme 3:



10 2-Methyl-3-nitro-phenylthioether VI can be prepared according to the methods described in WO 00/29394.

15 c) The transformation of VI (R' = C₁-C₆-alkyl or benzyl) into the 2-cyanophenol compound VII is e.g. achieved by reacting a 2-methyl-3-nitro-phenylthioether VI with an organic nitrite R-ONO, wherein R is alkyl, preferable C₁-C₆-alkyl, in the presence of a base. Suitable nitrites are C₂-C₈-alkyl nitrites such as n-butyl nitrite or (iso)amyl nitrite. Suitable bases are alkali metal alkoxides such as sodium methoxide, potassium methoxide or potassium tert-butoxide, alkali metal hydroxides such as NaOH or KOH.

The reaction is usually carried out in an inert solvent, which preferably comprises a polar aprotic solvent. Suitable polar aprotic solvents include carboxamides such as N,N-dialkylformamides, e.g. N,N-dimethylformamide, N,N-dialkylacetamides, e.g. N,N-dimethylacetamide or N-alkyllactames e.g. N-methylpyrrolidone or mixtures thereof, or mixtures thereof with non-polar solvents such as alkanes, cycloalkanes and aromatic solvents, e.g. toluene and xylenes.

30 When using sodium bases, 1-10 mol % of an alcohol may be added, if appropriate. The stoichiometric ratios are, for example, as follows: 1-4 equivalents of base, 1-2 equivalents of R-ONO; preferably 1.5-2.5 equivalents of

12

base and 1-1.3 equivalents of R-ONO; equally preferably: 1-2 equivalents of base and 1-1.3 equivalents of R-ONO.

5 The reaction is usually carried out in the range from (-60)°C to room temperature, preferably (-40)°C to 0°C, in particular from (-30)°C to (-10)°C.

10 d) Alkylation of the phenol VII or IX in analogy to a process described in WO 99/14187 by reacting VII or IX with an alkylating agent XI, R"Y (R" = C₁-C₄-alkyl or C₁-C₄-haloalkyl), where Y is halogen, especially chlorine or bromine, in the presence of a base.

Suitable bases are alkali metal alkoxides such as sodium methoxide, potassium methoxide or potassium tert-butoxide, alkali metal hydroxides such as sodium hydroxide or potassium hydroxide.

15 The reaction is usually carried out in an inert solvent, for example an ether such as diethyl ether, diisopropyl ether, tetrahydrofuran, ethylen glycol dimethylether, dioxane, or in a carboxamide such as N,N-dimethyl formamide, N,N-dimethyl acetamide or N-methylpyrrolidinone or in dimethylsulfoxide or in a mixture of the above mentioned solvents.

20 e) Transformation of thioether VIII into sulfonylchloride II (Y = Cl) in analogy to a process described in WO 96/33167 by reacting VIII with chlorine in a suitable solvent, for example chlorobenzene or dichloromethane in the presence of water.

25 f) Transformation of fluorobenzene X into thioether VIII (R' = C₁-C₆-alkyl or benzyl) by reacting with alkyl- or benzylthiol XII in the presence of a base.

30 Suitable bases are alkali metal alkoxides such as sodium methoxide, potassium methoxide or potassium tert-butoxide, alkali metal hydroxides such as sodium hydroxide or potassium hydroxide.

35 The reaction is usually carried out in a solvent, for example an ether such as diethyl ether, diisopropyl ether, tetrahydrofuran, ethylen glycol dimethylether, dioxane, or in a carboxamide such as N,N-dimethyl formamide, N,N-dimethyl acetamide or N-methylpyrrolidinone or in dimethylsulfoxide or in water. It may also be possible to work in an excess of the alkyl- or benzylthiol, which then serves as solvent.

40 Unless otherwise specified, all processes described above are expediently carried out under atmospheric pressure or under the inherent autogeneous pressure of the reaction mixture in question. In general, the reactants are employed in a molar ratio of from 0.95:1 to 5:1.

If individual compounds I cannot be obtained via the above-described routes, they can be prepared by derivatization of other compounds I or by customary modifications of the synthesis routes described.

- 5 The reaction mixtures are worked up in the customary manner, for example by mixing with water, separating the phases and, if appropriate, purifying the crude products by chromatography, for example on alumina or silica gel. Some of the intermediates and end products may be obtained in the form of colorless or pale brown viscous oils which are freed or purified from volatile components under reduced pressure and at moderately elevated temperature. If the intermediates and end products are obtained as solids, they may be purified by recrystallisation or digestion.

- 15 The 2-cyano-3-(halo)alkoxy-benzenesulfonamide compounds I can be obtained from their preparation as isomer mixtures which, however, can be separated into the pure isomers, if desired, by the methods customary for this purpose, such as crystallization or chromatography, also on an optically active adsorbate. Pure optically active isomers can be prepared advantageously from suitable optically active starting materials.

- 20 Due to their excellent activity, the 2-cyano-3-(halo)alkoxy-benzenesulfonamide compounds of the formula I may be used for controlling animal pests. Animal pests include harmful insects and acaridae. Accordingly, the invention further provides agriculturally composition for combating animal pests, especially insects and/or acaridae which comprises such an amount of at least one compound of the general formula I and/or at least one agriculturally useful salt of I and at least one inert liquid and/or solid
- 25 agronomically acceptable carrier that it has a pesticidal action and, if desired, at least one surfactant.

- Such a composition may contain a single active compound of the formula I or a mixture of several active compounds I according to the present invention. The composition according to the present invention may comprise an individual isomer or mixtures of isomers.

- 35 The 2-cyano-3-(halo)alkoxy-benzenesulfonamide compounds I and the pesticidal compositions comprising them are effective agents for controlling nematodes, insects and arachnids, especially insects, in crop protection. In particular, they are suitable for controlling the following animal pests:

- 40 insects from the order of the lepidopterans (*Lepidoptera*), for example *Agrotis ypsilon*, *Agrotis segetum*, *Alabama argillacea*, *Anticarsia gemmatalis*, *Argyresthia conjugella*, *Autographa gamma*, *Bupalus piniarius*, *Cacoecia murinana*, *Capua reticulana*, *Cheimatobia brumata*, *Choristoneura fumiferana*, *Choristoneura occidentalis*, *Cirphis unipuncta*, *Cydia pomonella*, *Dendrolimus pini*, *Diaphania nitidalis*, *Diatraea grandiosella*, *Earias insulana*, *Elasmopalpus lignosellus*, *Eupoecilia ambiguella*, *Evetria bouliana*, *Feltia subterranea*, *Galleria mellonella*, *Grapholitha funebrana*, *Grapholitha molesta*, *Heliothis armigera*, *Heliothis virescens*, *Heliothis zea*, *Hellula undalis*, *Hibernia*
- 45

defoliaria, *Hyphantria cunea*, *Hyponomeuta malinellus*, *Keiferia lycopersicella*, *Lambdina fiscellaria*, *Laphygma exigua*, *Leucoptera coffeella*, *Leucoptera scitella*, *Lithocolletis blancardella*, *Lobesia botrana*, *Loxostege sticticalis*, *Lymantria dispar*, *Lymantria monacha*, *Lyonetia clerkella*, *Malacosoma neustria*, *Mamestra brassicae*, *Orgyia pseudotsugata*, *Ostrinia nubilalis*, *Panolis flammea*, *Pectinophora gossypiella*, *Peridroma saucia*, *Phalera bucephala*, *Phthorimaea operculella*, *Phyllocnistis citrella*, *Pieris brassicae*, *Plathypena scabra*, *Plutella xylostella*, *Pseudoplusia includens*, *Rhyacionia frugiperda*, *Scrobipalpula absoluta*, *Sitotroga cerealella*, *Sparganothis pilleriana*, *Spodoptera frugiperda*, *Spodoptera littoralis*, *Spodoptera litura*, *Thaumatopoea pityocampa*, *Tortrix viridana*, *Trichoplusia ni* and *Zeiraphera canadensis*;

beetles (Coleoptera), for example *Agilus sinuatus*, *Agriotes lineatus*, *Agriotes obscurus*, *Amphimallus solstitialis*, *Anisandrus dispar*, *Anthonomus grandis*, *Anthonomus pomorum*, *Atomaria linearis*, *Blastophagus piniperda*, *Blitophaga undata*, *Bruchus rufimanus*, *Bruchus pisorum*, *Bruchus lentis*, *Byctiscus betulae*, *Cassida nebulosa*, *Ceratomya trifurcata*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Ceuthorrhynchus napi*, *Chaetocnema tibialis*, *Conoderus vespertinus*, *Crioceris asparagi*, *Diabrotica longicornis*, *Diabrotica 12-punctata*, *Diabrotica virgifera*, *Epilachna varivestis*, *Epitrix hirtipennis*, *Eutinobothrus brasiliensis*, *Hylobius abietis*, *Hypera brunneipennis*, *Hypera postica*, *Ips typographus*, *Lema bilineata*, *Lema melanopus*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Limoniuss californicus*, *Lissorhoptrus oryzophilus*, *Melanotus communis*, *Meligethes aeneus*, *Melolontha hippocastani*, *Melolontha melolontha*, *Oulema oryzae*, *Otiorrhynchus sulcatus*, *Otiorrhynchus ovatus*, *Phaedon cochleariae*, *Phyllotreta chrysocephala*, *Phyllophaga* sp., *Phyllopertha horticola*, *Phyllotreta nemorum*, *Phyllotreta striolata*, *Popillia japonica*, *Sitona lineatus* and *Sitophilus granaria*;

dipterans (Diptera), for example *Aedes aegypti*, *Aedes vexans*, *Anastrepha ludens*, *Anopheles maculipennis*, *Ceratitis capitata*, *Chrysomya bezziana*, *Chrysomya hominivorax*, *Chrysomya macellaria*, *Contarinia sorghicola*, *Cordylobia anthropophaga*, *Culex pipiens*, *Dacus cucurbitae*, *Dacus oleae*, *Dasineura brassicae*, *Fannia canicularis*, *Gasterophilus intestinalis*, *Glossina morsitans*, *Haematobia irritans*, *Haplodiplosis equestris*, *Hylemyia platura*, *Hypoderma lineata*, *Liriomyza sativae*, *Liriomyza trifolii*, *Lucilia caprina*, *Lucilia cuprina*, *Lucilia sericata*, *Lycoria pectoralis*, *Mayetiola destructor*, *Musca domestica*, *Muscina stabulans*, *Oestrus ovis*, *Oscinella frit*, *Pegomya hyoscyami*, *Phorbia antiqua*, *Phorbia brassicae*, *Phorbia coarctata*, *Rhagoletis cerasi*, *Rhagoletis pomonella*, *Tabanus bovinus*, *Tipula oleracea* and *Tipula paludosa*;

thrips (Thysanoptera), e.g. *Dichromothrips corbetti*, *Frankliniella fusca*, *Frankliniella occidentalis*, *Frankliniella tritici*, *Scirtothrips citri*, *Thrips oryzae*, *Thrips palmi* and *Thrips tabaci*;

hymenopterans (Hymenoptera), e.g. *Athalia rosae*, *Atta cephalotes*, *Atta sexdens*, *Atta texana*, *Hoplocampa minuta*, *Hoplocampa testudinea*, *Monomorium pharaonis*, *Solenopsis geminata* and *Solenopsis invicta*;

heteropterans (*Heteroptera*), e.g. *Acrosternum hilare*, *Blissus leucopterus*, *Cyrtopeltis notatus*, *Dysdercus cingulatus*, *Dysdercus intermedius*, *Eurygaster integriceps*, *Euschistus impictiventris*, *Leptoglossus phyllopus*, *Lygus lineolaris*, *Lygus pratensis*, *Nezara viridula*, *Piesma quadrata*, *Solubea insularis* and *Thyanta perditor*,

5

homopterans (*Homoptera*), e.g. *Acyrtosiphon onobrychis*, *Adelges laricis*, *Aphidula nasturtii*, *Aphis fabae*, *Aphis forbesi*, *Aphis pomi*, *Aphis gossypii*, *Aphis grossulariae*, *Aphis schneideri*, *Aphis spiraecola*, *Aphis sambuci*, *Acyrtosiphon pisum*, *Aulacorthum solani*, *Bemisia argentifolii*, *Brachycaudus cardui*, *Brachycaudus helichrysi*, *Brachycaudus persicae*, *Brachycaudus prunicola*, *Brevicoryne brassicae*, *Capitophorus horni*, *Cerosipha gossypii*, *Chaetosiphon fragaefolii*, *Cryptomyzus ribis*, *Dreyfusia nordmannianae*, *Dreyfusia piceae*, *Dysaphis radicola*, *Dysaulacorthum pseudosolani*, *Dysaphis plantaginea*, *Dysaphis pyri*, *Empoasca fabae*, *Hyalopterus pruni*, *Hyperomyzus lactucae*, *Macrosiphum avenae*, *Macrosiphum euphorbiae*, *Macrosiphon rosae*, *Megoura viciae*, *Melanaphis pyraus*, *Metopolophium dirhodum*, *Myzodes persicae*, *Myzus ascalonicus*, *Myzus cerasi*, *Myzus persicae*, *Myzus varians*, *Nasonovia ribis-nigri*, *Nilaparvata lugens*, *Pemphigus bursarius*, *Perkinsiella saccharicida*, *Phorodon humuli*, *Psylla mali*, *Psylla piri*, *Rhopalomyzus ascalonicus*, *Rhopalosiphum maidis*, *Rhopalosiphum padi*, *Rhopalosiphum insertum*, *Sappaphis mala*, *Sappaphis mali*, *Schizaphis graminum*, *Schizoneura lanuginosa*, *Sitobion avenae*, *Sogatella furcifera*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Toxoptera aurantiiand*, and *Viteus vitifolii*;

10

15

20

termites (*Isoptera*), e.g. *Calotermes flavicollis*, *Leucotermes flavipes*, *Reticulitermes flavipes*, *Reticulitermes lucifugus* und *Termes natalensis*;

25

orthopterans (*Orthoptera*), e.g. *Acheta domestica*, *Blatta orientalis*, *Blattella germanica*, *Forficula auricularia*, *Gryllotalpa gryllotalpa*, *Locusta migratoria*, *Melanoplus bivittatus*, *Melanoplus femur-rubrum*, *Melanoplus mexicanus*, *Melanoplus sanguinipes*, *Melanoplus spretus*, *Nomadacris septemfasciata*, *Periplaneta americana*, *Schistocerca americana*, *Schistocerca peregrina*, *Stauronotus maroccanus* and *Tachycines asynamorus*;

30

Arachnoidea, such as arachnids (*Acarina*), e.g. of the families *Argasidae*, *Ixodidae* and *Sarcoptidae*, such as *Amblyomma americanum*, *Amblyomma variegatum*, *Argas persicus*, *Boophilus annulatus*, *Boophilus decoloratus*, *Boophilus microplus*, *Dermacentor silvarum*, *Hyalomma truncatum*, *Ixodes ricinus*, *Ixodes rubicundus*, *Ornithodoros moubata*, *Otobius megnini*, *Dermanyssus gallinae*, *Psoroptes ovis*, *Rhipicephalus appendiculatus*, *Rhipicephalus evertsi*, *Sarcoptes scabiei*, and *Eriophyidae* spp. such as *Aculus schlechtendali*, *Phyllocoptrata oleivora* and *Eriophyes sheldoni*; *Tarsonemidae* spp. such as *Phytonemus pallidus* and *Polyphagotarsonemus latus*; *Tenuipalpidae* spp. such as *Brevipalpus phoenicis*; *Tetranychidae* spp. such as *Tetranychus cinnabarinus*, *Tetranychus kanzawai*, *Tetranychus pacificus*, *Tetranychus telarius* and *Tetranychus urticae*, *Panonychus ulmi*, *Panonychus citri*, and *oligonychus pratensis*;

35

40

Siphonatera, e.g. *Xenopsylla cheopsis*, *Ceratophyllus* spp.

45

The compounds of formula I are preferably used for controlling pests of the orders Homoptera and Thysanoptera.

- 5 The compounds of formula I or the pesticidal compositions comprising them may be used to protect growing plants and crops from attack or infestation by animal pests, especially insects or acaridae by contacting the plant/crop with a pesticidally effective amount of compounds of formula I. The term "crop" refers both to growing and harvested crops.
- 10 The animal pest, especially the insect, acaridae, plant and/or soil or water in which the plant is growing can be contacted with the present compound(s) I or composition(s) containing them by any application method known in the art. As such, "contacting" includes both direct contact (applying the compounds/compositions directly on the animal pest, especially the insect and/or acaridae, and/or plant - typically to the foliage, stem
- 15 or roots of the plant) and indirect contact (applying the compounds/compositions to the locus of the animal pest, especially the insect and/or acaridae, and/or plant).

- Moreover, animal pests, especially insects or acaridae may be controlled by contacting the target pest, its food supply or its locus with a pesticidally effective amount of compounds of formula I. As such, the application may be carried out before or after the
- 20 infection of the locus, growing crops, or harvested crops by the pest.

- "Locus" means a habitat, breeding ground, plant, seed, soil, area, material or environment in which a pest or parasite is growing or may grow.
- 25

- Effective amounts suitable for use in the method of invention may vary depending upon the particular formula I compound, target pest, method of application, application timing, weather conditions, animal pest habitat, especially insect, or acarid habitat, or the like. In general, for use in treating crop plants, the rate of application of the compounds
- 30 I and/or compositions according to this invention may be in the range of about 0.1 g to about 4000 g per hectare, desirably from about 25 g to about 600 g per hectare, more desirably from about 50 g to about 500 g per hectare. For use in treating seeds, the typical rate of application is of from about 1 g to about 500 g per kilogram of seeds, desirably from about 2 g to about 300 g per kilogram of seeds, more desirably from
- 35 about 10 g to about 200 g per kilogram of seeds. Customary application rates in the protection of materials are, for example, from about 0.001 g to about 2000 g, desirably from about 0.005 g to about 1000 g, of active compound per cubic meter of treated material.

- 40 For use according to the present invention, the compounds I or the pesticidal compositions comprising them can be converted into the customary formulations, e.g. solutions, emulsions, microemulsions, suspensions, flowable concentrates, dusts, powders, pastes and granules. The use form depends on the particular purpose; in any case, it should guarantee a fine and uniform distribution of the compound according to the in-
- 45 vention.

5 The pesticidal composition for combating animal pests, especially insects and/or acaridae contains such an amount of at least one compound of formula I or an agriculturally useful salt of I and auxiliaries which are usually used in formulating pesticidal composition.

10 The formulations are prepared in a known manner, e.g. by extending the active ingredient with solvents and/or carriers, if desired using emulsifiers and dispersants, it also being possible to use other organic solvents as auxiliary solvents if water is used as the diluent. Solvents/auxiliaries which are suitable are essentially:

15 - water, aromatic solvents (for example Solvesso[®] products, xylene), chlorinated aromatics (e.g. chlorobenzenes), paraffins (e.g. mineral oil fractions), alcohols (e.g. methanol, butanol, pentanol, benzyl alcohol), ketones (e.g. cyclohexanone, gamma-butyrolactone), amines (e.g. ethanolamine, dimethylformamide), pyrrolidones (e.g. N-methyl pyrrolidone or NOP), acetates (e.g. glycol diacetate), glycols, fatty acid dimethylamides, fatty acids and fatty acid esters.

In principle, solvent mixtures may also be used.

20 - carriers such as ground natural minerals (e.g. kaolins, clays, talc, chalk) and ground synthetic minerals (e.g. highly-disperse silica, silicates); emulsifiers such as non-ionic and anionic emulsifiers (e.g. polyoxyethylene fatty alcohol ethers, alkylsulfonates and arylsulfonates) and dispersants such as lignin-sulfite waste liquors and methylcellulose.

25 Suitable surfactants are alkali metal, alkaline earth metal and ammonium salts of lignosulfonic acid, naphthalenesulfonic acid, phenolsulfonic acid, dibutyl naphthalenesulfonic acid, alkylarylsulfonates, alkyl sulfates, alkylsulfonates, fatty alcohol sulfates and fatty acids and their alkali metal and alkaline earth metal salts, salts of sulfated fatty alcohol glycol ether, condensates of sulfonated naphthalene and naphthalene derivatives with formaldehyde, condensates of naphthalene or of naphthalenesulfonic acid with phenol
30 or formaldehyde, polyoxyethylene octylphenyl ether, ethoxylated isooctylphenol, octylphenol, nonylphenol, alkylphenol polyglycol ethers, tributylphenyl polyglycol ethers, alkylaryl polyether alcohols, isotridecyl alcohol, fatty alcohol/ethylene oxide condensates, ethoxylated castor oil, polyoxyethylene alkyl ethers, ethoxylated polyoxypropylene, lauryl alcohol polyglycol ether acetal, sorbitol esters, lignin-sulfite waste liquors
35 and methylcellulose.

40 Substances which are suitable for the preparation of directly sprayable solutions, emulsions, pastes or oil dispersions are mineral oil fractions of medium to high boiling point, such as kerosene or diesel oil, furthermore coal tar oils and oils of vegetable or animal origin, aliphatic, cyclic and aromatic hydrocarbons, e.g. benzene, toluene, xylene, paraffin, tetrahydronaphthalene, alkylated naphthalenes or their derivatives, methanol, ethanol, propanol, butanol, chloroform, carbon tetrachloride, cyclohexanol, cyclohexanone, chlorobenzene, isophorone, strongly polar solvents, e.g. dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, N-methylpyrrolidone and water.

45

Powders, materials for scattering and dusts can be prepared by mixing or concomitantly grinding the active substances with a solid carrier.

5 Granules, e.g. coated granules, compacted granules, impregnated granules and homogeneous granules, can be prepared by binding the active ingredients to solid carriers. Examples of solid carriers are mineral earths, such as silicas, silica gels, silicates, talc, kaolin, attaclay, limestone, lime, chalk, bole, loess, clay, dolomite, diatomaceous earth, calcium sulfate, magnesium sulfate, magnesium oxide, ground synthetic materials, fertilizers, e.g. ammonium sulfate, ammonium phosphate, ammonium nitrate,
10 ureas, and products of vegetable origin, such as cereal meal, tree bark meal, wood meal and nutshell meal, cellulose powders and other solid carriers.

15 Such formulations or compositions of the present invention include a formula I compound of this invention (or combinations thereof) admixed with one or more agronomically acceptable inert, solid or liquid carriers. Those compositions contain a pesticidally effective amount of said compound or compounds, which amount may vary depending upon the particular compound, target pest, and method of use.

20 In general, the formulations comprise of from 0.01 to 95% by weight, preferably from 0.1 to 90% by weight, of the active ingredient. The active ingredients are employed in a purity of from 90% to 100%, preferably 95% to 100% (according to NMR spectrum).

The following are examples of formulations.

25 1. Products for dilution with water. For seed treatment purposes, such products may be applied to the seed diluted or undiluted:

A Soluble concentrates (SL,LS)
10 parts by weight of a compound according to the invention are dissolved in water or in a water-soluble solvent. As an alternative, wetters or other auxiliaries are added. The
30 active ingredient dissolves upon dilution with water.

B Dispersible concentrates (DC)
20 parts by weight of a compound according to the invention are dissolved in cyclohexanone with addition of a dispersant, for example polyvinylpyrrolidone. Dilution
35 with water gives a dispersion.

C Emulsifiable concentrates (EC)
15 parts by weight of a compound according to the invention are dissolved in xylene with addition of calcium dodecylbenzenesulfonate and castor oil ethoxylate (in each
40 case 5% strength). Dilution with water gives an emulsion.

D Emulsions (EW, EO; ES)

40 parts by weight of a compound according to the invention are dissolved in xylene with addition of calcium dodecylbenzenesulfonate and castor oil ethoxylate (in each case 5% strength). This mixture is introduced into water by means of an emulsifier (Ultraturrax) and made into a homogeneous emulsion. Dilution with water gives an emulsion.

E Suspensions (SC, OD, FS)

In an agitated ball mill, 20 parts by weight of a compound according to the invention are milled with addition of dispersant, wetters and water or an organic solvent to give a fine active ingredient suspension. Dilution with water gives a stable suspension of the active ingredient.

F Water-dispersible granules and water-soluble granules (WG, SG,)

50 parts by weight of a compound according to the invention are ground finely with addition of dispersants and wetters and made into water-dispersible or water-soluble granules by means of technical appliances (for example extrusion, spray tower, fluidized bed). Dilution with water gives a stable dispersion or solution of the active ingredient.

G Water-dispersible powders and water-soluble powders (WP, SP, SS, WS)

75 parts by weight of a compound according to the invention are ground in a rotor-stator mill with addition of dispersant, wetters and silica gel. Dilution with water gives a stable dispersion or solution with the active ingredient.

H Gel-Formulation (GF) (for seed treatment purposes only)

In an agitated ball mill, 20 parts by weight of the active compound(s) are comminuted with addition of 10 parts by weight of dispersants, 1 part by weight of a gelling agent wetters and 70 parts by weight of water or of an organic solvent to give a fine active compound(s) suspension. Dilution with water gives a stable suspension of the active compound(s), whereby a formulation with 20% (w/w) of active compound(s) is obtained.

2. Products to be applied undiluted. For seed treatment purposes, such products may be applied to the seed diluted:

I Dustable powders (DP, DS)

5 parts by weight of a compound according to the invention are ground finely and mixed intimately with 95% of finely divided kaolin. This gives a dustable product.

J Granules (GR, FG, GG, MG)

0.5 parts by weight of a compound according to the invention is ground finely and associated with 95.5% carriers. Current methods are extrusion, spray drying or the fluidized bed. This gives granules to be applied undiluted.

5

K ULV solutions (UL)

10 parts by weight of a compound according to the invention are dissolved in an organic solvent, for example xylene. This gives a product to be applied undiluted.

- 10 The active ingredients can be used as such, in the form of their formulations or the use forms prepared therefrom, e.g. in the form of directly sprayable solutions, powders, suspensions or dispersions, emulsions, oil dispersions, pastes, dusts, materials for spreading, or granules, by means of spraying, atomizing, dusting, scattering or pouring. The use forms depend entirely on the intended purposes; in any case, this is intended
- 15 to guarantee the finest possible distribution of the active ingredients according to the invention.

- Aqueous use forms can be prepared from emulsion concentrates, pastes or wettable powders (sprayable powders, oil dispersions) by adding water. To prepare emulsions,
- 20 pastes or oil dispersions, the substances as such or dissolved in an oil or solvent, can be homogenized in water by means of wetter, tackifier, dispersant or emulsifier. Alternatively, it is possible to prepare concentrates composed of active substance, wetter, tackifier, dispersant or emulsifier and, if appropriate, solvent or oil, and such concentrates are suitable for dilution with water.

25

The active ingredient concentrations in the ready-to-use products can be varied within substantial ranges. In general, they are from 0.0001 to 10%, preferably from 0.01 to 1%.

- 30 The active ingredients may also be used successfully in the ultra-low-volume process (ULV), it being possible to apply formulations comprising over 95% by weight of active ingredient, or even the active ingredient without additives.

- Various types of oils, wetters, adjuvants, herbicides, fungicides, other pesticides, or
- 35 bactericides may be added to the active ingredients, if appropriate just immediately prior to use (tank mix). These agents usually are admixed with the agents according to the invention in a weight ratio of 1:10 to 10:1.

- The compounds of formula I are effective through both contact (via soil, glass, wall, bed
- 40 net, carpet, plant parts or animal parts), and ingestion (bait, or plant part).

SPECIFIC FORMULATIONS

For use against ants, termites, wasps, flies, mosquitos, crickets, or cockroaches, compounds of formula I are preferably used in a bait composition.

5 The bait can be a liquid, a solid or a semisolid preparation (e.g. a gel). Solid baits can be formed into various shapes and forms suitable to the respective application e.g. granules, blocks, sticks, disks. Liquid baits can be filled into various devices to ensure proper application, e.g. open containers, spray devices, droplet sources, or evaporation sources. Gels can be based on aqueous or oily matrices and can be formulated to particular necessities in terms of stickyness, moisture retention or aging characteristics.

10 The bait employed in the composition is a product which is sufficiently attractive to incite insects such as ants, termites, wasps, flies, mosquitos, crickets etc. or cockroaches to eat it. The attractiveness can be manipulated by using feeding stimulants or sex pheromones. Food stimulants are chosen, for example, but not exclusively, from
15 animal and/or plant proteins (meat-, fish- or blood meal, insect parts, egg yolk), from fats and oils of animal and/or plant origin, or mono-, oligo- or polyorganosaccharides, especially from sucrose, lactose, fructose, dextrose, glucose, starch, pectin or even molasses or honey. Fresh or decaying parts of fruits, crops, plants, animals, insects or specific parts thereof can also serve as a feeding stimulant. Sex pheromones are
20 known to be more insect specific. Specific pheromones are described in the literature and are known to those skilled in the art.

Formulations of compounds of formula I as aerosols (e.g. in spray cans), oil sprays or pump sprays are highly suitable for the non-professional user for controlling pests such
25 as flies, fleas, ticks, mosquitos or cockroaches. Aerosol recipes are preferably composed of the active compound, solvents such as lower alcohols (e.g. methanol, ethanol, propanol, butanol), ketones (e.g. acetone, methyl ethyl ketone), paraffin hydrocarbons (e.g. kerosenes) having boiling ranges of approximately 50 to 250°C, dimethylformamide, N-methylpyrrolidone, dimethyl sulfoxide, aromatic hydrocarbons such as
30 toluene, xylene, water, furthermore auxiliaries such as emulsifiers such as sorbitol monooleate, oleyl ethoxylate having 3-7 mol of ethylene oxide, fatty alcohol ethoxylate, perfume oils such as ethereal oils, esters of medium fatty acids with lower alcohols, aromatic carbonyl compounds, if appropriate stabilizers such as sodium benzoate, amphoteric surfactants, lower epoxides, triethyl orthoformate and, if required, propellants
35 such as propane, butane, nitrogen, compressed air, dimethyl ether, carbon dioxide, nitrous oxide, or mixtures of these gases.

The oil spray formulations differ from the aerosol recipes in that no propellants are used.

40

22

The compounds of formula I and its respective compositions can also be used in mosquito and fumigating coils, smoke cartridges, vaporizer plates or long-term vaporizers and also in moth papers, moth pads or other heat-independent vaporizer systems.

- 5 Methods to control infectious diseases transmitted by insects (e.g. malaria, dengue and yellow fever, lymphatic filariasis, and leishmaniasis) with compounds of formula I and its respective compositions also comprise treating surfaces of huts and houses, air spraying and impregnation of curtains, tents, clothing items, bed nets, tsetse-fly trap or the like. Insecticidal compositions for application to fibers, fabric, knitgoods, nonwovens, netting material or foils and tarpaulins preferably comprise a mixture including the insecticide, optionally a repellent and at least one binder. Suitable repellents for example are N,N-diethyl-meta-toluamide (DEET), N,N-diethylphenylacetamide (DEPA), 1-(3-cyclohexan-1-yl-carbonyl)-2-methylpiperine, (2-hydroxymethylcyclohexyl) acetic acid lactone, 2-ethyl-1,3-hexandiol, indalone, Methylneodecanamide (MNDA), a pyrethroid not used for insect control such as {(+/-)-3-allyl-2-methyl-4-oxocyclopent-2-(+)-enyl-(+)-trans-chrysantemate (Esbiothrin), a repellent derived from or identical with plant extracts like limonene, eugenol, (+)-Eucamalol (1), (-)-1-epi-eucamalol or crude plant extracts from plants like Eucalyptus maculata, Vitex rotundifolia, Cymbopogon martinii, Cymbopogon citratus (lemon grass), Cymopogan nardus (citronella). Suitable binders are selected for example from polymers and copolymers of vinyl esters of aliphatic acids (such as such as vinyl acetate and vinyl versatate), acrylic and methacrylic esters of alcohols, such as butyl acrylate, 2-ethylhexylacrylate, and methyl acrylate, mono- and di-ethylenically unsaturated hydrocarbons, such as styrene, and aliphatic diens, such as butadiene.

- 25 The impregnation of curtains and bednets is mostly done by dipping the textile material into emulsions or dispersions of the insecticide or spraying them onto the nets.

SEED TREATMENT

- 30 The compounds of formula I are also suitable for the treatment of seeds. Conventional seed treatments include for example flowable concentrates, solutions, powders for dry treatment, water dispersible powders for slurry treatment, water soluble powders and emulsion. Application to the seeds is carried out before sowing, either directly on the seeds or after having pregerminated the latter.

Seed Treatment formulations may comprise binders and optionally colorants.

- 40 Binders can be added to improve the adhesion of the active materials on the seeds after treatment. Suitable binders are block copolymers EO/PO surfactants but also polyvinylalcohols, polyvinylpyrrolidones, polyacrylates, polymethacrylates, polybut-

23

nes, polyisobutylenes, polystyrene, polyethyleneamines, polyethyleneamides, polyethyleneimines (Lupasol®, Polymin®), polyethers, polyurethans, polyvinylacetate, tylose and copolymers derived from these polymers. Example of a gelling agent is carrageen (Satiagel®).

5

Optionally, also colorants can be included in the formulation. Suitable colorants or dyes for seed treatment formulations are Rhodamin B, C.I. Pigment Red 112, C.I. Solvent Red 1, pigment blue 15:4, pigment blue 15:3, pigment blue 15:2, pigment blue 15:1, pigment blue 80, pigment yellow 1, pigment yellow 13, pigment red 112, pigment red 48:2, pigment red 48:1, pigment red 57:1, pigment red 53:1, pigment orange 43, pigment orange 34, pigment orange 5, pigment green 36, pigment green 7, pigment white 6, pigment brown 25, basic violet 10, basic violet 49, acid red 51, acid red 52, acid red 14, acid blue 9, acid yellow 23, basic red 10, basic red 108.

10

Conventional seed treatment formulations include for example flowable concentrates FS, solutions LS, powders for dry treatment DS, water dispersible powders for slurry treatment WS, water-soluble powders SS and emulsion ES and EC. Application to the seeds is carried out before sowing, either directly on the seeds or after having pregerminated the latter.

20

In a preferred embodiment, a FS formulation is used. Typically, a FS formulation may comprise 1-800 g/l of active ingredient, 1-200 g/l Surfactant, 0 to 200 g/l antifreezing agent, 0 to 400 g/l of binder, 0 to 15 g/l of a pigment and up to 1 liter of a solvent, preferably water.

25

For seed treatment purposes, respective seed treatment formulations can be diluted 2-10 fold leading to concentrations in the ready to use preparations of 0,01 to 60% by weight active compound by weight, preferably 0,1 to 40% by weight.

The application rates vary with the crops. In the treatment of seed, the application rates of the compounds of formula I are generally from 0.1 g to 10 kg of compounds of formula I per 100 kg of seeds, desirably 0.25 kg of compounds of formula I per 100 kg of seeds. In general, rates from 1 g to 5 kg compounds of formula I per 100 kg of seeds, more desirably from 1 g to 2.5 kg per 100 kg of seeds are suitable. For specific crops such as lettuce the rates can be higher.

35

In the control of pests, the application of the compound of formula I or of the composition comprising it is carried out by spraying or dusting the seeds or the soil (and thereby the seeds) after sowing, wherein treating the seeds prior to sowing is preferred.

40

24

A further subject of the invention is a method of treating the seed in the seed drill with a granular formulation containing the active ingredient or a composition comprising it, with optionally one or more solid or liquid, agriculturally acceptable carriers and/or optionally with one or more agriculturally acceptable surfactants. This method is advantageously employed in seedbeds of cereal, maize, cotton and sunflower.

For cereals and maize, the rates for compounds of formula I are between 50 and 1000 g/ha.

The invention also relates to the seeds, and especially the true seed comprising, that is, coated with and/or containing, a compound of formula I or a composition comprising it. The term "coated with and/or containing" generally signifies that the active ingredient is for the most part on the surface of the propagation product at the time of application, although a greater or lesser part of the ingredient may penetrate into the propagation product, depending on the method of application. When the said propagation product is (re)planted, it may absorb the active ingredient.

The seed comprises the inventive mixtures in an amount of from 0.1 g to 100 kg per 100 kg of seed.

MIXING PARTNERS

Compositions to be used according to this invention may also contain other active ingredients, for example other pesticides, insecticides, herbicides, fungicides, other pesticides, or bactericides, fertilizers such as ammonium nitrate, urea, potash, and superphosphate, phytotoxicants and plant growth regulators, safeners and nematicides. These additional ingredients may be used sequentially or in combination with the above-described compositions, if appropriate also added only immediately prior to use (tank mix). For example, the plant(s) may be sprayed with a composition of this invention either before or after being treated with other active ingredients.

The following list of pesticides together with which the compounds of formula I can be used, is intended to illustrate the possible combinations, but not to impose any limitation:

Organophosphates: Acephate, Azinphos-methyl, Chlorpyrifos, Chlorfenvinphos, Diazinon, Dichlorvos, Dicrotophos, Dimethoate, Disulfoton, Ethion, Fenitrothion, Fenthion, Isoxathion, Malathion, Methamidophos, Methidathion, Methyl-Parathion, Mevinphos, Monocrotophos, Oxydemeton-methyl, Paraoxon, Parathion, Phenthoate, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phorate, Phoxim, Pirimiphos-methyl, Profenofos, Prothiofos, Sulprophos, Triazophos, Trichlorfon;

25

Carbamates: Alanycarb, Benfuracarb, Carbaryl, Carbosulfan, Fenoxycarb, Furathio-
carb, Indoxacarb, Methiocarb, Methomyl, Oxamyl, Pirimicarb, Propoxur, Thiodicarb,
Triazamate;

- 5 Pyrethroids: Bifenthrin, Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Esfenvalerate, Ethofen-
prox, Fenpropathrin, Fenvalerate, Cyhalothrin, Lambda-Cyhalothrin, Permethrin, Si-
lafluofen, Tau-Fluvalinate, Tefluthrin, Tralomethrin, Zeta-Cypermethrin;

- 10 Arthropod growth regulators: a) chitin synthesis inhibitors: benzoylureas: Chlorflua-
zuron, Diflubenzuron, Flucycloxuron, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Lufenuron, Novalu-
ron, Teflubenzuron, Triflumuron; Buprofezin, Diofenolan, Hexythiazox, Etoxazole,
Clofentazine; b) ecdysone antagonists: Halofenozide, Methoxyfenozide, Tebufenozide;
c) juvenoids: Pyriproxyfen, Methoprene, Fenoxycarb; d) lipid biosynthesis inhibitors:
Spirodiclofen;

- 15 Various: Abamectin, Acequinocyl, Amitraz, Azadirachtin, Bifenazate, Cartap, Chlor-
fenapyr, Chlordimeform, Cyromazine, Diafenthiuron, Dinetofuran, Diofenolan, Ema-
mectin, Endosulfan, Ethiprole, Fenazaquin, Fipronil, Formetanate, Formetanate hydro-
chloride, Hydramethylnon, Imidacloprid, Indoxacarb, 4-{{(2Z)-2-{{[4-(trifluoro-
20 methoxy)anilino]carbonyl}hydrazono)-2-[3-(trifluoromethyl)-phenyl]ethyl} benzonitrile),
Nitenpyram, Pymetrozine, Pyridaben, Pyridalyl, Spinosad, Spirodiclofen, Spiromesifen,
Sulfur, Tebufenpyrad, Thiamethoxam, and Thiocyclam.

Fungicides are those selected from the group consisting of

25

- acylalanines such as benalaxyl, metalaxyl, ofurace, oxadixyl,
- amine derivatives such as aldimorph, dodine, dodemorph, fenpropimorph,
fenpropidin, guazatine, iminoctadine, spiroxamin, tridemorph
- anilinopyrimidines such as pyrimethanil, mepanipyrim or cyrodinyl,
- 30 • antibiotics such as cycloheximid, griseofulvin, kasugamycin, natamycin, polyoxin or
streptomycin,
- azoles such as bitertanol, bromoconazole, cyproconazole, difenoconazole,
dinitroconazole, epoxiconazole, fenbuconazole, fluquiconazole, flusilazole,
hexaconazole, imazalil, metconazole, myclobutanil, penconazole, propiconazole,
35 prochloraz, prothioconazole, tebuconazole, triadimefon, triadimenol, triflumizol,
triticonazole, flutriafol,
- dicarboximides such as iprodion, myclozolin, procymidon, vinclozolin,
- dithiocarbamates such as ferbam, nabam, maneb, mancozeb, metam, metiram,
propineb, polycarbamate, thiram, ziram, zineb,
- 40 • heterocyclic compounds such as anilazine, benomyl, boscalid, carbendazim,
carboxin, oxycarboxin, cyazofamid, dazomet, dithianon, famoxadon, fenamidon,

26

- fenarimol, fuberidazole, flutolanil, furametpyr, isoprothiolane, mepronil, nuarimol, probenazole, proquinazid, pyrifenox, pyroquilon, quinoxifen, silthiofam, thiabendazole, thifluzamid, thiophanate-methyl, tiadinil, tricyclazole, triforine,
- 5 • copper fungicides such as Bordeaux mixture, copper acetate, copper oxychloride, basic copper sulfate,
- nitrophenyl derivatives such as binapacryl, dinocap, dinobuton, nitrophthalisopropyl
- phenylpyrroles such as fenpiclonil or fludioxonil,
- sulfur,
- 10 • other fungicides such as acibenzolar-S-methyl, benthiavalicarb, carpropamid, chlorothalonil, cyflufenamid, cymoxanil, dazomet, diclomezin, diclocymet, diethofencarb, edifenphos, ethaboxam, fenhexamid, fentin-acetate, fenoxanil, ferimzone, fluazinam, fosetyl, fosetyl-aluminum, iprovalicarb, hexachlorobenzene, metrafenon, pencycuron, propamocarb, phthalide, toloclofos-methyl, quintozone, zoxamid,
- 15 • strobilurins such as azoxystrobin, dimoxystrobin, fluoxastrobin, kresoxim-methyl, metominostrobin, orysastrobin, picoxystrobin or trifloxystrobin,
- sulfenic acid derivatives such as captafol, captan, dichlofluanid, folpet, tolylfluanid,
- cinnemamides and analogs such as dimethomorph, flumetover or flumorph.

20

APPLICATION METHODS

The insects may be controlled by contacting the target parasite/pest, its food supply, habitat, breeding ground or its locus with a pesticidally effective amount of compounds of or compositions of formula I.

25

"Locus" means a habitat, breeding ground, plant, seed, soil, area, material or environment in which a pest or parasite is growing or may grow.

30

In general, "pesticidally effective amount" means the amount of active ingredient needed to achieve an observable effect on growth, including the effects of necrosis, death, retardation, prevention, and removal, destruction, or otherwise diminishing the occurrence and activity of the target organism. The pesticidally effective amount can vary for the various compounds/compositions used in the invention. A pesticidally effective amount of the compositions will also vary according to the prevailing conditions

35 such as desired pesticidal effect and duration, weather, target species, locus, mode of application, and the like.

The compounds of formula I and its compositions can be used for protecting wooden materials such as trees, board fences, sleepers, etc. and buildings such as houses,

outhouses, factories, but also construction materials, furniture, leathers, fibers, vinyl articles, electric wires and cables etc. from ants and/or termites, and for controlling ants and termites from doing harm to crops or human being (e.g. when the pests invade into houses and public facilities). The compounds of formula I are applied not only to the surrounding soil surface or into the under-floor soil in order to protect wooden materials but it can also be applied to lumbered articles such as surfaces of the under-floor concrete, alcove posts, beams, plywoods, furniture, etc., wooden articles such as particle boards, half boards, etc. and vinyl articles such as coated electric wires, vinyl sheets, heat insulating material such as styrene foams, etc. In case of application against ants doing harm to crops or human beings, the ant controller of the present invention is applied to the crops or the surrounding soil, or is directly applied to the nest of ants or the like.

The compounds of the invention can also be applied preventively to places at which occurrence of the pests is expected.

The compounds of formula I may be also used to protect growing plants from attack or infestation by pests by contacting the plant with a pesticidally effective amount of compounds of formula I. As such, "contacting" includes both direct contact (applying the compounds/compositions directly on the pest and/or plant - typically to the foliage, stem or roots of the plant) and indirect contact (applying the compounds/compositions to the locus of the pest and/or plant).

APPLICATION RATES

In the case of soil treatment or of application to the pests dwelling place or nest, the quantity of active ingredient ranges from 0.0001 to 500 g per 100 m², preferably from 0.001 to 20 g per 100 m².

Customary application rates in the protection of materials are, for example, from 0.01 g to 1000 g of active compound per m² treated material, desirably from 0.1 g to 50 g per m².

Insecticidal compositions for use in the impregnation of materials typically contain from 0.001 to 95 weight %, preferably from 0.1 to 45 weight %, and more preferably from 1 to 25 weight % of at least one repellent and / or insecticide.

For use in bait compositions, the typical content of active ingredient is from 0.001 weight % to 15 weight %, desirably from 0.001 weight % to 5% weight % of active compound.

28

For use in spray compositions, the content of active ingredient is from 0.001 to 80 weights %, preferably from 0.01 to 50 weight % and most preferably from 0.01 to 15 weight %.

- 5 For use in treating crop plants, the rate of application of the active ingredients of this invention may be in the range of 0.1 g to 4000 g per hectare, desirably from 25 g to 600 g per hectare, more desirably from 50 g to 500 g per hectare.

- 10 In the treatment of seed, the application rates of the mixture are generally from 0.1 g to 10 kg per 100 kg of seed, preferably from 1 g to 5 kg per 100 kg of seed, in particular from 1 g to 200 g per 100 kg of seed.

The present invention is now illustrated in further detail by the following examples.

15

I. Synthesis Examples

Example 1: N,N-Dimethyl-2-cyano-3-difluoromethoxyphenylsulfonamide (Compound No. 1)

20

Synthesis Route 1

1.1: 2-Methyl-1-nitro-3-propylsulfanylbenzene:

25

400 g (2.63 mol) of 2-methyl-3-nitroaniline, 655 g (4.35 mol) of dipropyl disulfide, 30 g (0.47 mol) of copper powder were suspended in 1000 ml of chloroform and heated to 70 to 75°C. Then, over the course of 70 min, 339 g (3.28 mol) of n-butyl nitrite were added dropwise. The mixture was stirred at 75 to 80°C for 4 h. The reaction mixture was cooled to room temperature and then washed three times with 1000 ml of concentrated hydrochloric acid, twice with 20% strength aqueous sodium hydroxide solution and once with saturated sodium chloride solution. After drying over magnesium sulfate, the solvent was distilled off in vacuo. The result was a dark oil which was purified by vacuum distillation (b.p. 127°C/1.2 mbar). Yield: 267 g (48% of theory) of the desired product.

35

¹H NMR (in CDCl₃): δ = 1.05 ppm (t, 3H, aliph. Me), 1.7 ppm (m, 2H, aliph. CH₂), 2.9 ppm (t, 2H, S CH₂), 7.3 ppm (m, 1H, arom. H), 7.45 ppm (d, 1H, arom. H), 7.5 ppm (d, 1H, arom. H).

40

1.2: 2-Hydroxy-6-propylsulfanylbenzonitrile:

30 g (0.14 mol) of 2-methyl-1-nitro-3-propylsulfanylbenzene, 18.9 g (0.18 mol) of n-butyl nitrite were dissolved in 120 ml of dimethylformamide and cooled to $(-20)^{\circ}\text{C}$. Then a solution of potassium t-butoxide in 120 ml of DMF is added dropwise over the course of 25 min. After the reaction mixture had been stirred at $(-25)^{\circ}\text{C}$ for one hour, it was stirred into a mixture of ice and 150 ml of concentrated hydrochloric acid. The mixture was warmed to room temperature, and the resulting solid was filtered off with suction and washed several times with water and once with cyclohexane. The solid was purified by stirring with a little amount of methylene chloride.

Yield: 12.4 g (46% of theory) of the desired product.

^1H NMR (in CDCl_3): δ = 1.05 ppm (t, 3H, aliph. Me), 1.7 ppm (m, 2H, aliph. CH_2), 3.0 ppm (t, 2H, S CH_2), 6.8 ppm (d, 1H, arom. H), 6.9 ppm (d, 1H, arom. H), 7.35 ppm (m, 1H, arom. H).

1.3: 2-Difluoromethoxy-6-propylsulfanylbenzonitrile

10.8 g (56 mmol) of 2-hydroxy-6-propylsulfanylbenzonitrile were dissolved in 120 ml of dimethylformamide, and 15.5 g (0.11 mol) of anhydrous potassium carbonate were added. Then, at room temperature, 8.2 g of bromodifluoromethane were passed in, and the mixture was stirred at room temperature for 5 hours. Then 15.5 g (0.11 mol) of anhydrous potassium carbonate and 7.2 g of bromodifluoromethane were added, and the mixture was stirred at room temperature overnight. The reaction mixture was worked up by pouring into water and extracting twice with methyl tert.-butyl ether. The organic phase was separated, washed several times with water and concentrated. The solid has been dried in vacuo at 50°C . Yield: 12.3 g of an oily residue.

Synthesis Route 2

1.5: 2-Fluoro-6-methoxybenzonitrile (analogous to WO 99/14187):

640.5 g (4.6 mol) of difluorobenzonitrile were dissolved in 3.5 l of methanol and then cooled to $0-5^{\circ}\text{C}$. 828.8 g of 30% strength sodium methoxide solution were added dropwise in this temperature range, and the reaction mixture was stirred at room temperature overnight. Then the reaction mixture was added to 20 l of water and the precipitate was filtered off with suction and washed twice with water and twice with heptane. The solid was dried in vacuo at 50°C . Yield: 740 g (99% of theory) of a white solid with a purity of $>95\%$ according to GC.

^1H NMR (in CDCl_3): δ = 3.95 ppm (s, 3H, O- CH_3), 6.85 ppm (m, 2H, arom. H), 7.5 ppm (q, 1H, arom. H).

1.6: 2-Fluoro-6-hydroxybenzonitrile (analogous to WO 99/14187):

151 g (1 mol) of 2-fluoro-6-methoxybenzonitrile and 346.5 g (3 mol) of pyridinium hydrochloride were introduced into a 2 l flask and then slowly heated to 190°C under a protective gas atmosphere and then stirred at this temperature for 5 h. The mixture was cooled by slowly stirring to room temperature overnight. Then 1000 ml of water were added, and the mixture was heated to 80°C. After adding 1000 ml of methyl tert.-butyl ether, the phases were separated and the aqueous phase was back-extracted twice with 500 ml of methyl tert.-butyl ether. The combined methyl tert.-butyl ether phases were washed once with 800 ml of 10% strength aqueous sodium hydroxide solution and once with 400 ml of water. The two aqueous phases were combined, adjusted to pH 2 with concentrated hydrochloric acid and washed three times with 500 ml of methylene chloride. Then, the combined organic phases were washed once with 10% strength hydrochloric acid. The organic phase was dried over sodium sulfate. Finally, the solvent was distilled off in vacuo. Yield: 120 g (87% of theory) of the desired product of purity >99% according to GC.

¹H NMR (in D₆ dimethylsulfoxide): δ = 6.85 ppm (m, 2H, arom. H), 7.55 ppm (q, 1H, arom. H), 11.7 ppm (s, 1H, OH).

1.7: 2-Difluoromethoxy-6-fluorobenzonitrile:

150 g (1.1 mol) of 2-fluoro-6-hydroxybenzonitrile were introduced into 2000 ml of ethylene glycol dimethyl ether. Then, 262.8 g (3.3 mol) of concentrated NaOH were added dropwise. The reaction mixture was heated to 65°C and 95 g (1.1 mol) of chlorodifluoromethane were passed in. The mixture was stirred at 65°C for one hour and at room temperature overnight. Then, the reaction mixture was stirred into 3 l of water, followed by extraction repeated three times with a total of 800 ml of methyl tert.-butyl ether. The combined organic phases were washed twice with 500 ml of water, once with 250 ml of sodium chloride solution and dried over sodium sulfate. Finally, the solvent was distilled off in vacuo. Yield: 211 g (99% of theory) of the desired product with a purity of 97% according to GC.

¹H NMR (in CDCl₃): δ = 6.5-6.9 ppm (t, 1H, OCF₂H), 7.15 ppm (m, 2H, arom. H), 7.65 ppm (m, 1H, arom. H).

1.8: 2-Difluoromethoxy-6-propylsulfanylbzonitrile

180 g (0.96 mol) 2-difluoromethoxy-6-fluorobenzonitrile were introduced into 1.5 l of dimethylformamide at room temperature. 73.2 g (0.96 mol) of propanethiol were added dropwise and, after cooling to 0°C, 70 g (1.25 mol) of potassium hydroxide pellets,

dissolved in 600 ml of water, were added dropwise at 0°C. The mixture was stirred for one hour and then warmed to room temperature. The reaction mixture was stirred into 3.5 l of ice-water and extracted three times with 500 ml of methyl tert.-butyl ether. The combined organic phases were washed twice with 500 ml of 1N hydrochloric acid and dried over sodium sulfate. Then, the solvent was distilled off in vacuo. The oil obtained was distilled in vacuo (b.p.: 180-185°C/0.5 mbar). Yield: 76% of theory.

¹H NMR (in CDCl₃): δ = 1.1 ppm (t, 3H, CH₃), 1.75 ppm (m, 2H, CH₂CH₃), 3.0 ppm (t, 2H, SCH₂), 6.5-6.85 ppm (t, 1H, OCF₂H), 7.05 ppm (d, 1H, arom. H), 7.2 ppm (d, 1H, arom. H), 7.5 ppm (t, 1H, arom. H).

1.9: 2-Cyano-3-difluoromethoxyphenylsulfonyl chloride

A mixture of 100 ml of chlorobenzene and 20 ml of water was cooled to 10°C and pre-saturated with gaseous chlorine. A solution of 20 g (0.08 mol) of 2-difluoromethoxy-6-propylsulfanylbenzonitrile in 200 ml of chlorobenzene was added dropwise while passing chlorine through the solution. After 2 hours of stirring the conversion was complete. The mixture was cooled to 0-5°C, dried over sodium sulfate and evaporated. The oily residue (27.8 g) contained by-products formed from chlorobenzene but was used without further purification for the next step. If necessary, the sulfonyl chloride could have been purified by column chromatography using cyclohexane and toluene as eluents. ¹H NMR (in CDCl₃): δ [ppm] = 6.80 (t, 1H), 7.79 (d, 1H), 7.89 (t, 1H), 8.10 (d, 1H).

1.10. N,N-Dimethyl-2-cyano-3-difluoromethoxyphenylsulfonamide

To a solution of 0.65 g (2.4 mmol) of purified 2-cyano-3-difluoromethoxyphenylsulfonyl chloride in 20 ml of tetrahydrofuran a solution of 274 mg (2.4 mmol) of dimethylamine and 510 mg of sodium carbonate in 15 ml of water was added at room temperature. The reaction mixture was stirred at room temperature for 5 minutes before water was added. The aqueous phase was acidified to pH = 1 using hydrochloric acid (10% strength by weight, aqueous solution). The aqueous phase was then extracted three times with dichloromethane. The combined organic extracts were dried over sodium sulfate and filtered. The filtrate was concentrated in vacuo and the resulting residue was triturated with methyl tert-butyl ether. Yield: 0.53 g (79% of theory) of the title compound having a melting point of 100-102°C.

Example 2: N,N-Dimethyl-2-cyano-3-methoxyphenylsulfonamide (Compound No. 2)

2.1: 2-Amino-6-methoxybenzonitrile

A solution of 70 g (0.5 mol) of 2-amino-6-fluorobenzonitrile (prepared, e.g. according to US 4,504,660) in 250 ml of N,N-dimethylformamide was prepared, and a solution of 30.6 g (0.55 mol) of sodium methoxide in 70 ml of methanol was added dropwise at room temperature while stirring. The mixture was then refluxed for 5 hours with stirring.

- 5 The completion of the reaction was monitored by TLC. An additional 25 g of sodium methoxide in 35 ml methanol were added and the reaction mixture was refluxed for an additional 4 hours while stirring. The reaction mixture was concentrated under reduced pressure. The resulting residue was triturated with water, filtered off with suction and the solids obtained were dissolved in ethyl acetate. The resulting solution was concentrated in vacuo. The obtained residue was triturated with petroleum ether and filtered off with suction. Yield: 48 g (63% of theory) of a brownish solid having a melting point of 143-146°C.

2.2: 2-Cyano-3-methoxyphenylsulfonyl chloride

- 15 10 g of concentrated hydrochloric acid were slowly added to a solution of 4.0 g (27 mmol) of 2-amino-6-methoxybenzonitrile in 32 ml of glacial acetic acid at room temperature while stirring. The mixture was stirred at room temperature for 10 minutes. Then, a solution of 1.9 g (27.3 mmol) of sodium nitrite in 5 ml of water was added at 5-
20 10°C and the reaction mixture was stirred at 0°C for 1 hour to obtain the diazonium salt. In a separate flask, a saturated solution of sulfur dioxide in 68 ml of glacial acetic acid was prepared at room temperature and a solution of 1.7 g of copper(II) chloride in 4 ml of water was added. The reaction mixture of the diazonium salt which had been prepared beforehand was then quickly added to the solution of the copper salt. The
25 resulting mixture was stirred at room temperature for an additional 2.5 hours. The reaction mixture was then poured into ice-cooled water. The aqueous layer was extracted three times with dichloromethane. The combined organic extracts were dried over a drying agent and filtered off with suction. The filtrate was concentrated in vacuo. Yield: 5.3 g (85% of theory) of the title compound having a melting point of 96-99°C.

30

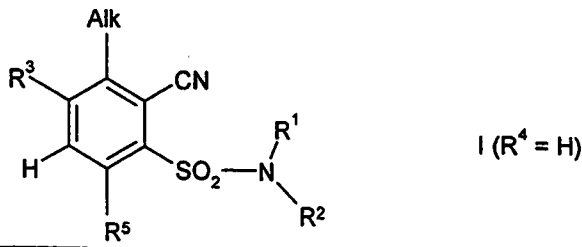
2.3: N,N-Dimethyl-2-cyano-3-methoxyphenylsulfonamide

- A solution of 1.25 g (5.4 mmol) of 2-cyano-3-methoxyphenylsulfonyl chloride in 30 ml of tetrahydrofuran was added to a solution of 960 mg (12 mmol) of an aqueous solution of methylamine (40% by weight) in 20 ml of tetrahydrofuran at room temperature. The
35 reaction mixture was stirred at room temperature for 30 minutes before water was added. The aqueous phase was acidified to pH = 3 using hydrochloric acid (10% strength by weight, aqueous solution). The aqueous phase was then extracted three times with dichloromethane. The combined organic extracts were dried over sodium
40 sulfate and filtered. The filtrate was concentrated in vacuo and the resulting residue was triturated with methyl tert.-butyl ether. Yield: 0.28 g (23% of theory) of the title compound having a melting point of 121-128°C.

45

The compounds no. 3 to 9 listed in the following table 1 were prepared analogously.

Table 1:



Examp- le	R ¹	R ²	Alk	R ³	R ⁵	m.p. [°C]*/ ¹ H-NMR** LC/MS***
No. 3	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	OCH ₃	H	H	77-83
No. 4	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂	OCH ₃	H	H	60-73
No. 5	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	Br	H	75-80
No. 6	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	NO ₂	Oil
No. 7	CH ₃	C ₂ H ₅	OCHF ₂	H	H	Oil
No. 8	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	NH ₂	Oil
No. 9	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	OCHF ₂	H	H	Oil
No. 10	CH ₃	CH ₃	OC ₂ H ₅	H	H	86-94
No. 11	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	H	H	Oil
No. 12	CH ₃	CH ₃	OCH(CH ₃) ₂	H	H	Oil
No. 13	CH ₃	CH ₃	OCH ₂ CHClCH ₂ Cl	H	H	Oil
No. 14	CH ₃	CH ₃	OCF ₂ -Cl	H	H	83-85
No. 15	CH ₃	CH ₃	OCF ₃	H	H	95-98
No. 16	CH ₃	C ₂ H ₅	OCF ₃	H	H	Oil
No. 17	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	OCF ₃	H	H	Oil
No. 18	CH ₃	C ₂ H ₅	OCF ₂ Cl	H	H	Oil
No. 19	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	OCF ₂ Cl	H	H	Oil
No. 20	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	CH ₃	89-93
No. 21	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	C ₂ H ₅	138-140
No. 22	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	CH ₃ OCO	134-138
No. 23	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	Cl	LC/MS***
No. 24	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	H	¹ H-NMR**
No. 25	CH ₃	C ₂ H ₅	OCF ₂ -CHFCI	H	H	¹ H-NMR
No. 26	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	F	123-125
No. 27	CH ₃	C ₂ H ₅	OCH ₃	H	F	¹ H-NMR**
No. 28	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	OCH ₃	H	F	¹ H-NMR**
No. 29	CH ₃	CH ₂ C≡CH	OCH ₃	H	F	¹ H-NMR**
No. 30	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	¹ H-NMR**
No. 31	CH ₃	CH ₃	OCHF ₂	H	F	102-105
No. 32	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	Cl	Br	93-98
No. 33	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	F	H	¹ H-NMR**

*m.p. = melting point

**¹H-NMR see table 2

5 **LC/MS see table 2

Table 2: ¹H-NMR or LC/MS

No. 23	LC/MS R _T = 2,59 min, [M+H] ⁺ 275/277
No. 24	¹ H-NMR [CDCl ₃]: δ in ppm: 2.40 (3H, s), 2.90 (6H, s), 4.01 (3H, s) 7.55 (1H, d), 7.70 (1H,d)
No. 25	¹ H-NMR [CDCl ₃]: δ in ppm: 1.20 (3H, t), 2.94 (3H, s), 3.35 (2H, q), 6.43 (1H, m), 7.67 (1H, d), 7.80 (1H,t), 8.01 (1H, d)
No. 27	¹ H-NMR [CDCl ₃]: δ in ppm: 1.18 (3H, t), 2.95 (3H, s), 3.36 (2H, q), 3.99 (3H, s), 7.20 (1H, m), 7.42 (1H,t)
No. 28	¹ H-NMR [CDCl ₃]: δ in ppm: 1.05 (3H, d), 2.89 (3H, s), 3.99 (3H, s), 4.32 (1H, m), 7.15 (1H, m), 7.40 (1H,t)
No. 29	¹ H-NMR [CDCl ₃]: δ in ppm: 2.11 (1H, m), 3.02 (3H, s), 4.00 (3H, s), 4.20 (2H, s), 7.19 (1H, m), 7.41 (1H,t)
No. 30	¹ H-NMR [CDCl ₃]: δ in ppm: 2.85 (6H, s), 4.00 (3H, s), 4.06 (3H, s), 7.16 (1H, d), 7.72 (1H,d)
No. 33	¹ H-NMR [CDCl ₃]: δ in ppm: 2.90 (6H, s), 4.19 (3H, s), 7.41 (1H, t), 7.70 (1H,m)

5 II. Examples of action against pests

The action of the compounds of the formula I against pests was demonstrated by the following experiments.

10 Nematicidal evaluation

Test compounds were prepared and formulated into aqueous formulations using acetone. The formulations were tested using root knot nematode (2nd instar) and soy-bean cyst nematode (2nd instar) as target species.

15 Test Procedures for root-knot nematode (*Meloidogyne incognita*):

Tomato plants (var. Bonny Best) were grown in the greenhouse in plastic tubs (4 to 6 plants per tub). The plants and soil (a 50:50 mixture of sand and "New Egypt" sandy loam) were infested with M. incognita J2 (to establish the "in-house" colony, M. incognita J2 were initially acquired from Auburn University). The plants were kept pruned and were used on an "as needed" basis. The tomato plants were kept in the cylinder containing hydroponic solution and aerated until the nematodes were no longer present in the solution (usually about 60 days). The cultures were checked daily by eluting a small volume (approximately 20 ml) from the bottom of a funnel attached to the cylinder into a small crystallizing dish and observed using a binocular dissecting scope. If needed for testing, the nematodes were cleaned and concentrated by pouring the culture solution through a sieve for cleaning and a sieve for concentrating. The nema-

35

todes were then resuspended in water to a concentration of approximately 20 to 50 nematodes per 50 μ l. These were counted by putting 25 μ l of the nematode solution into a well of an unused well of an assay plate. The total was then multiplied by 2 for a final total of nematodes per 50 μ l of solution. To microtiter plates containing about 1.0 mg of compound, 80:20 acetone was added to each well and the solution was mixed to obtain the desired compound concentration. The nematode solution was added to each plate. The plates were then sealed and they were placed in an incubator at 27°C and 50% (+/-2%) relative humidity. After 72 hours, the population mortality was read, whereby immobility of nematodes was regarded as mortality.

10

Test Procedures for soybean cyst nematode (*Heterodera glycine*):

The soybean bean cyst nematode culture was maintained in a greenhouse and soybean eggs and J2 larvae were obtained for testing by dislodging soybean cysts from the roots with a sieve. The cysts were broken to release the eggs and the eggs were maintained in water. The eggs hatched after 5-7 days at 28°C. To microtiter plates containing about 150 μ g of compound, 80:20 acetone was added to each well and the solution was mixed to obtain the desired compound concentration. The nematode solution was added to the plate. The plates were then sealed and placed in an incubator at 27°C and 50% (+/-2%) relative humidity. After 72 hours, the population mortality was read, whereby immobility of nematodes was regarded as mortality.

25

Activity against insects and arachnids

Southern armyworm (*Spodoptera eridania*), 2nd instar larvae

The active compounds were formulated for testing the activity against insects and arachnids as a 10.000 ppm solution in a mixture of 35% acetone and water, which was diluted with water, if needed.

A Sieva lima bean leaf expanded to 7-8 cm in length is dipped in the test solution with agitation for 3 seconds and allowed to dry in a hood. The leaf is then placed in a 100 x 10 mm petri dish containing a damp filter paper on the bottom and ten 2nd instar caterpillars. At 5 days, observations are made of mortality, reduced feeding, or any interference with normal molting.

40 Green Peach Aphid (*Myzus persicae*)

The active compounds were formulated in 50:50 acetone:water and 100 ppm Kine-tic® surfactant.

- 5 Pepper plants in the 2nd leaf-pair stage (variety 'California Wonder') were infested with approximately 40 laboratory-reared aphids by placing infested leaf sections on top of the test plants. The leaf sections were removed after 24 hr. The leaves of the intact plants were dipped into gradient solutions of the test compound and allowed to dry. Test plants were maintained under fluorescent light (24 hour photoperiod) at about 25°C and 20-40% relative humidity. Aphid mortality on the treated plants, relative to mortality on check plants, was determined after 5 days.

In this test, compounds nos. 1, 2, 4, 5, 7, 9 and 10 at 300 ppm showed over 85% mortality in comparison with untreated controls.

15

Cotton Aphid (*Aphis gossypii*)

The active compounds were formulated in 50:50 acetone:water and 100 ppm Ki-netic® surfactant.

20

- Cotton plants in the cotyledon stage (variety 'Delta Pine', one plant per pot) were in-fested by placing a heavily infested leaf from the main colony on top of each cotyle-dons. The aphids were allowed to transfer to the host plant overnight, and the leaf used to transfer the aphids was removed. The cotyledons were dipped in the test solution and allowed to dry. After 5 days, mortality counts were made.

In this test, compounds nos. 1, 2, 4, 5, 7, 9, 10, 14 and 15 at 300 ppm showed over 85% mortality in comparison with untreated controls.

30

Bean Aphid (*Aphis fabae*)

The active compounds were formulated in 50:50 acetone:water and 100 ppm Ki-netic® surfactant.

35

- Nasturtium plants grown in Metro mix in the 1st leaf-pair stage (variety 'Mixed Jewel') were infested with approximately 20-30 laboratory-reared aphids by placing infested cut plants on top of the test plants. The cut plants were removed after 24 hr. Each plant was dipped into the test solution to provide complete coverage of the foliage, stem, protruding seed surface and surrounding cube surface and allowed to dry in the fume hood. The treated plants were kept at about 25°C with continuous fluorescent light. Aphid mortality is determined after 3 days.

- 40 In this test, compounds nos. 1, 2, 4, 5, 7, 9, 14 and 15 at 300 ppm showed over 85% mortality in comparison with untreated controls.
- 45

Silverleaf whitefly (*Bemisia argentifolii*)

- 5 The active compounds were formulated in 50:50 acetone:water and 100 ppm Kinetic® surfactant.

10 Selected cotton plants were grown to the cotyledon state (one plant per pot). The cotyledons were dipped into the test solution to provide complete coverage of the foliage and placed in a well-vented area to dry. Each pot with treated seedling was placed in a plastic cup and 10 to 12 whitefly adults (approximately 3-5 day old) were introduced. The insects were collected using an aspirator and an 0.6 cm, non-toxic Tygon® tubing (R-3603) connected to a barrier pipette tip. The tip, containing the collected insects, was then gently inserted into the soil containing the treated plant, allowing insects to

15 crawl out of the tip to reach the foliage for feeding. The cups were covered with a reusable screened lid (150 micron mesh polyester screen PeCap from Tetko Inc.). Test plants were maintained in the holding room at about 25°C and 20-40% humidity for 3 days avoiding direct exposure to the fluorescent light (24 photoperiod) to prevent trapping of heat inside the cup. Mortality was assessed 3 days after treatment of the plants.

20

2-spotted Spider Mite (*Tetranychus urticae*, OP-resistant strain)

- 25 The active compounds were formulated in 50:50 acetone:water and 100 ppm Kinetic® surfactant.

30 Sieva lima bean plants (variety 'Henderson') with primary leaves expanded to 7-12 cm were infested by placing on each a small piece from an infested leaf (with about 100 mites) taken from the main colony. This was done at about 2 hours before treatment to allow the mites to move over to the test plant to lay eggs. The piece of leaf used to transfer the mites was removed. The newly-infested plants were dipped in the test solution and allowed to dry. The test plants were kept under fluorescent light (24 hour photoperiod) at about 25°C and 20-40% relative humidity. After 5 days, one leaf was removed and mortality counts were made.

35

Activity against non-crop pests

Yellowfever mosquitos (*aedes aegypti*)

- 40 The test compound (1 Vol% in acetone) was applied to water in glass dishes containing 4th instar *aedes aegypti*. The test dishes were maintained at about 25°C and observed daily for mortality. Each test was replicated in 3 test dishes.

Eastern subterranean termites (*Reticulitermes flavipes*)

Toxicant treatments (1.0% test compound w/w) were applied to 4.25 cm (diam.) filter papers (VWR #413, qualitative) in acetone solution. Treatment levels (% test compound) were calculated on basis of a mean weight per filter paper of 106.5 mg. Treatment solutions were adjusted to provide the quantity of toxicant (mg) required per paper in 213 ml of acetone (volume required for saturation of paper). Acetone only was applied for untreated controls. Treated papers were vented to evaporate the acetone, moistened with 0.25 ml water, and enclosed in 50x9 mm Petri dishes with tight-fit lids (3-mm hole in side of each dish for termite entry).

Termite bioassays were conducted in 100x15 mm Petri dishes with 10 g fine sand spread in a thin layer over the bottom of each dish. An additional 2.5 g sand was piled against the side of each dish. The sand was moistened with 2.8 ml water applied to the piled sand. Water was added to dishes as needed over the course of the bioassays to maintain high moisture content. Bioassays were done with one treated filter (inside enclosure) and 30 termite workers per test dish. Each treatment level was replicated in 2 test dishes. Test dishes were maintained at about 25°C and 85% humidity for 12 days and observed daily for mortality.

Orchid thrips (*dichromothrips corbetti*)

Dichromothrips corbetti adults used for bioassay were obtained from a colony maintained continuously under laboratory conditions. For testing purposes, the test compound was diluted to a concentration of 500 ppm (wt compound: vol diluent) in a 1:1 mixture of acetone:water, plus 0.01% Kinetic surfactant.

Thrips potency of each compound was evaluated by using a floral-immersion technique. Plastic petri dishes were used as test arenas. All petals of individual, intact orchid flowers were dipped into treatment solution for approximately 3 seconds and allowed to dry for 2 hours. Treated flowers were placed into individual petri dishes along with 10 - 15 adult thrips. The petri dishes were then covered with lids. All test arenas were held under continuous light and a temperature of about 28°C for duration of the assay. After 4 days, the numbers of live thrips were counted on each flower, and along inner walls of each petri dish. The level of thrips mortality was extrapolated from pre-treatment thrips numbers.

Seed treatment

Experimental compound no. 1 (N,N-Dimethyl-2-cyano-3-difluoromethoxy-phenylsulfonamide) was evaluated to determine their insecticidal efficacy for control of foliar aphids when applied as seed treatment.

5 Compound Preparation

Experimental compound no. 1 was formulated by dissolving 10.5 mg technical material in 45 µl acetone then adding 255 µl 0.05% aqueous TWEEN 20 (polyoxyethylene (20) sorbitan monolaurate).

10

Cotton Seed Treatment

Twenty-five cotton seeds (variety Sure-Grow 747) were placed in a 20-ml glass vial and then 150 µl of the compound formulation were pipetted onto the side of the vial just above the seeds. Vials were vortexed for 30 seconds to rapidly spin the seeds within the vial to apply the compound to the seeds. Treated seeds were then air-dried. Solvent blank controls are created by treating seeds with a 15% acetone / 0.05% aqueous TWEEN 20 solution.

20 Insecticide Efficacy Evaluation

Twenty-four cotton seeds were planted in Metro Mix potting mix in twelve 7.6-cm-square pots, 2 seeds per pot. Crop selectivity was determined by comparing seedling emergence and recording any foliar and shoot symptoms.

25

Seedling plants were thinned to one plant per pot. At the cotyledon stage 6 plants per treatment were infested with cotton aphids (*Aphis gossypii*) by manually transferring circa 25 aphids to each plant on a piece of leaf tissue cut from a donor plant that was infested with aphids. The exact number of aphids transferred to each plant was recorded.

30

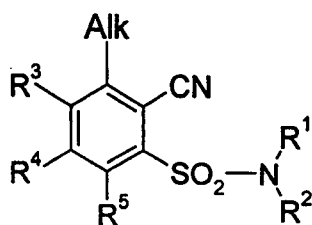
Four days after infestation, live aphids on each plant were counted. The aphid population increase for each control plant was calculated by dividing the final aphid population by the initial population. The median aphid population increase on the solvent blank controls was then calculated. This median aphid population increase was used to determine the expected final aphid population expected on each treated plant by multiplying the initial aphid population on the treated plant by the median aphid population increase of the solvent blank controls.

35

40 Compound no. 1 showed significant reduction of the aphid population.

We claim:

1. A 2-cyano-3-(halo)alkoxy-benzenesulfonamide compound of the formula I



I,

where

Alk is C₁-C₄-alkoxy or C₁-C₄-haloalkoxy;

R¹ is C₁-C₆-alkyl or C₂-C₆-alkenyl;

R² is C₁-C₆-alkyl, C₂-C₆-alkenyl, C₂-C₆-alkinyl, C₃-C₈-cycloalkyl or C₁-C₄-alkoxy, wherein the five last-mentioned radicals may be unsubstituted, partially or fully halogenated and/or may carry one, two or three radicals selected from the group consisting of hydroxy, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-alkylthio, C₁-C₄-alkylsulfinyl, C₁-C₄-alkylsulfonyl, C₁-C₄-haloalkoxy, C₁-C₄-haloalkylthio, C₁-C₄-alkoxycarbonyl, cyano, amino, (C₁-C₄-alkyl)amino, di-(C₁-C₄-alkyl)amino, C₃-C₈-cycloalkyl and phenyl, it being possible for phenyl to be unsubstituted, partially or fully halogenated and/or to carry one, two or three substituents selected from the group consisting of C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy and C₁-C₄-haloalkoxy; and

R³, R⁴ and R⁵ are independently of one another selected from the group consisting of hydrogen, halogen, cyano, nitro, C₁-C₆-alkyl, C₃-C₈-cycloalkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-alkylthio, C₁-C₄-alkylsulfinyl, C₁-C₄-alkylsulfonyl, C₁-C₄-haloalkoxy, C₁-C₄-haloalkylthio, C₂-C₆-alkenyl, C₂-C₆-alkinyl, C₁-C₄-alkoxycarbonyl, amino, (C₁-C₄-alkyl)amino, di-(C₁-C₄-alkyl)amino, aminocarbonyl, (C₁-C₄-alkyl)aminocarbonyl and di-(C₁-C₄-alkyl)aminocarbonyl;

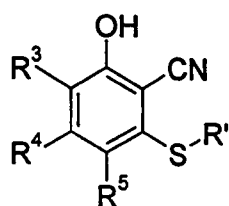
and/or the agriculturally useful salts thereof.

2. A 2-cyano-3-(halo)alkoxy-benzenesulfonamide compound as defined in claim 1 wherein in formula I Alk is C₁-C₄-haloalkoxy.
3. A 2-cyano-3-(halo)alkoxy-benzenesulfonamide compound as claimed in claim 1 wherein in formula I R¹ is methyl or ethyl.
4. A 2-cyano-3-(halo)alkoxy-benzenesulfonamide compound as claimed in claim 1 wherein in formula I R² is selected from the group consisting of C₁-C₄-alkyl, C₁-

C₄-haloalkyl and C₂-C₄-alkinyl.

5. A 2-cyano-3-(halo)alkoxy-benzenesulfonamide compound as claimed in claim 1 wherein R² is methyl, ethyl, 1-methylethyl, cyclopropyl, 2-methoxy-ethyl, 2-methylthio-ethyl or prop-2-yn-1-yl.
5
6. A 2-cyano-3-(halo)alkoxy-benzenesulfonamide compound as claimed in claim 1 where in formula I at least one of the radicals R³, R⁴ and R⁵ is different from hydrogen.
10
7. A 2-cyano-3-(halo)alkoxy-benzenesulfonamide compound as claimed in claim 1 where R³ is halogen.
15
8. A 2-cyano-3-(halo)alkoxy-benzenesulfonamide compound as claimed in claim 1 where in formula I the radicals R³, R⁴ or R⁵ represent hydrogen.
15
9. An agricultural composition comprising such an amount of at least one 2-cyano-3-(halo)alkoxy-benzenesulfonamide compound of the formula I and/or at least one agriculturally useful salt of I as defined in claim 1 and at least one inert liquid and/or solid agronomically acceptable carrier that it has a pesticidal action and, if desired, at least one surfactant.
20
10. A method of combating animal pests which comprises contacting the animal pests, their habit, breeding ground, food supply, plant, seed, soil, area, material or environment in which the animal pests are growing or may grow, or the materials, plants, seeds, soils, surfaces or spaces to be protected from animal attack or infestation with a pesticidally effective amount of at least one 2-cyano-3-(halo)alkoxy-benzenesulfonamide compound of the formula I and/or at least one agriculturally acceptable salt thereof.
25
11. A method as defined in claim 10 where the animal pest is from the order Homoptera.
30
12. A method as defined in claim 10 where the animal pest is from the order Thysanoptera.
35
13. A method for protecting crops from attack or infestation by animal pests which comprises contacting a crop with a pesticidally effective amount of at least one 2-cyano-3-(halo)alkoxy-benzenesulfonamide compound of the general formula I and/or at least one salt thereof as defined in claim 1.
40
14. A process for the preparation of 2-cyanophenol compounds VII

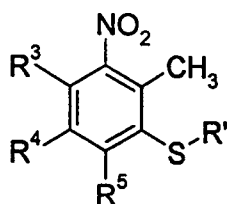
42



VII,

where R' is C₁-C₆-alkyl or benzyl and R³, R⁴ and R⁵ are as defined in claim 1,

5 by reacting 2-methyl-3-nitro-phenylthioethers of the formula VI



VI,

10 where R' is C₁-C₆-alkyl or benzyl and R³, R⁴ and R⁵ are as defined in claim 1, with an organic nitrite R-ONO, wherein R is alkyl, in the presence of a base.

15. A method for the protection of seeds from soil insects and of the seedlings' roots and shoots from soil and foliar insects comprising contacting the seeds before sowing and/or after pregermination with a 2-cyano-3-(halo)alkoxy-benzenesulfonamide compound of the general formula I of claims 1-8 or their salts, or with an agricultural composition of claim 11, respectively in pesticidally effective amounts.
16. The method according any of claim 15, wherein the compound of formula I is applied in an amount of from 0,1 g to 10 kg per 100 kg of seeds.
17. A method according to claim 15 or claim 16, wherein of the resulting plant's roots and shoots are protected.
18. A method according to any of claims 15 to 18, wherein the resulting plant's shoots are protected from aphids.
19. The use of the 2-cyano-3-(halo)alkoxy-benzenesulfonamide compounds of formula I as defined in any of claims 1 to 8 or their salts or an agricultural composition of claim 11 for the protection of seeds from soil pests and the protection of the resulting plant's roots and shoots from soil pests or foliar pests.
20. The use of the 2-cyano-3-(halo)alkoxy-benzenesulfonamide compounds of formula I or their salts as defined in any of claims 1 to 8 for the protection of the resulting plant's shoots from aphids

43

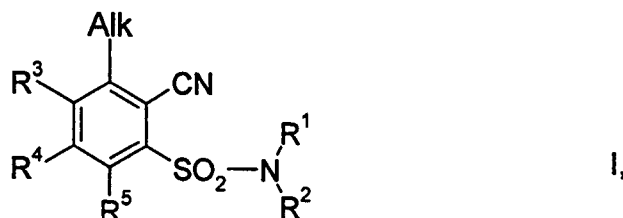
21. Seed comprising the 2-cyano-3-(halo)alkoxy-benzenesulfonamide compound of formula I or their salts as defined in any of claims 1 to 8 in an amount of from 0.1 g to 10 kg per 100 kg of seed.

Abstract

Novel 2-cyano-3-(halo)alkoxy-benzenesulfonamide compounds for combating animal pests

5

The invention relates to 2-cyano-3-(halo)alkoxy-benzenesulfonamide compounds I



10 where the variables Alk and R¹ to R⁵ are as defined in claim 1, and/or to their agriculturally useful salts.

Moreover, the present invention relates to

- 15 - the use of compounds I and/or their salts for combating animal pests;
 - agricultural compositions comprising such an amount of at least one compound of the general formula I and/or at least one agriculturally useful salt of I and at least one inert liquid and/or solid agronomically acceptable carrier that it has a pesticidal action and, if desired, at least one surfactant; and
 20 - a method of combating animal pests which comprises contacting the animal pests, their habit, breeding ground, food supply, plant, seed, soil, area, material or environment in which the animal pests are growing or may grow, or the materials, plants, seeds, soils, surfaces or spaces to be protected from animal attack or infestation with a pesticidally effective amount of at least one 2-cyano-3-
 25 (halo)alkoxy-benzenesulfonamide compound of the formula I and/or at least one agriculturally acceptable salt thereof.
 - a method for the for the protection of seeds from soil insects and of the resulting plant's roots and shoots from soil and foliar insects comprising contacting the seeds before sowing and/or after pregermination with a 2-cyano-3-(halo)alkoxy-
 30 benzenesulfonamide compound of the general formula I

8/

Novedosos compuestos de 2-ciano-3-(halo)alcoxi-bencenosulfonamida para combatir pestes animales

La presente invención se refiere compuestos de 2-ciano-3-(halo)alcoxi-

5 bencenosulfonamida y a las sales útiles en la agricultura de los mismos, así como a composiciones que comprenden tales compuestos. La invención se refiere, además, al uso de los compuestos de 2-ciano-3-(halo)alcoxi-bencenosulfonamida, o sus sales o composiciones que comprenden los mismos para combatir pestes animales.

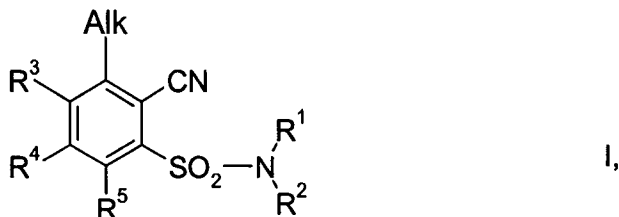
10 Pestes animales destruyen plantas de cultivo durante su crecimiento y cosecha y atacan casas residenciales y estructuras comerciales de madera, causando de este modo mayores pérdidas económicas en el campo del suministro de alimentos y a la propiedad. Si bien se conoce un amplio número de agentes pesticidas, debido a la capacidad de los pestes a desarrollar resistencias a dichos agentes, hay una continua demanda
15 de hallar nuevos agentes para combatir pestes animales. Especialmente, pestes animales, tales como insectos y acáridos son difíciles de controlar eficazmente.

La EP-A 033 984 describe compuestos de 2-cianobencenosulfonamida sustituidos con actividad aficida. Los compuestos de bencenosulfonamida llevan, entre otros, un átomo de flúor o de cloro o un grupo metilo en la posición 3 del anillo fenilo. También se
20 divulga la 2-ciano-5-trifluorometoxi-N,N-dimetilbencenosulfonamida. Sin embargo, la actividad pesticida de dichos compuestos es insatisfactoria y solo se describen como eficientes contra pulgones.

Por tanto, el objeto de la presente invención consiste en proveer compuestos con buena actividad pesticida, especialmente, contra insectos y acáridos difíciles de controlar.

Se ha encontrado, que estos objetos se alcanzan con los compuestos de 2-ciano-3-

5 (halo)alcoxi-bencenosulfonamida de la fórmula I



donde

Alk es C₁-C₄-alcoxi o C₁-C₄-haloalcoxi;

10

R¹ es C₁-C₆-alquilo o C₂-C₆-alquenilo;

R² es C₁-C₆-alquilo, C₂-C₆-alquenilo, C₂-C₆-alquinilo, C₃-C₈-cicloalquilo o C₁-C₄-alcoxi, pudiendo los cinco últimos radicales mencionados ser no sustituidos, parcial o completamente halógenoados y/o llevar uno, dos o tres radicales seleccionados del grupo, que comprende: hidroxilo, C₁-C₄-alcoxi, C₁-C₄-alquiltio, C₁-C₄-alquilsulfinilo, C₁-C₄-alquilsulfonilo, C₁-C₄-haloalcoxi, C₁-C₄-haloalquiltio, C₁-C₄-alcoxicarbonilo, ciano, amino, (C₁-C₄-alquil)amino, di-(C₁-C₄-alquil)amino, C₃-C₈-cicloalquilo y fenilo, siendo posible que el fenilo sea no sustituido, parcial o completamente halogenado y/o lleve uno, dos o tres sustituyentes seleccionados del grupo, que comprende: C₁-C₄-alquilo, C₁-C₄-haloalquilo, C₁-C₄-alcoxi, C₁-C₄-haloalcoxi; y

15

20

PF56074

3

R³, R⁴ y R⁵, el uno independientemente del otro, son seleccionados del grupo, que comprende: hidrógeno, halógeno, ciano, nitro, C₁-C₆-alquilo, C₃-C₈-cicloalquilo, C₁-C₄-haloalquilo, C₁-C₄-alcoxi, C₁-C₄-alquiltio, C₁-C₄-alquilsulfinilo, C₁-C₄-alquilsulfonilo, C₁-C₄-haloalcoxi, C₁-C₄-haloalquiltio, C₂-C₆-alquenilo, C₂-C₆-alquinilo, C₁-C₄-alcoxycarbonilo, amino, (C₁-C₄-alquil)amino, di-(C₁-C₄-alquil)amino, aminocarbonilo, (C₁-C₄-alquil)aminocarbonilo y di-(C₁-C₄-alquil)aminocarbonilo;

y sus sales aceptables en la agricultura.

10

Los compuestos de la fórmula I y sus sales aceptables en la agricultura tienen una alta actividad pesticida, especialmente, contra insectos y acáridos difíciles de controlar.

Por tanto, la presente invención se refiere a compuestos de 2-ciano-3-(halo)alcoxi-

15 bencenosulfonamida de la fórmula I y sus sales útiles en la agricultura.

Además, la presente invención se refiere:

- al uso de los compuestos I y/o sus sales para combatir pestes animales;
- a composiciones agrícolas, que comprenden una cantidad de por lo menos un compuesto de 2-ciano-3-(halo)alcoxi-bencenosulfonamida de la fórmula I y/o por lo menos una sal útil en la agricultura de I y por lo menos un soporte inerte líquido y/o sólido, agronómicamente aceptable, que sea suficiente para tener un efecto pesticida y, en caso de desearlo, por lo menos un tensoactivo; y
- a un método para combatir pestes animales, que comprende contactar los pestes animales, su habitat, sitio de incubación, suministro de comida, planta, semillas, el

25

PF56074

4

- suelo, área, material o medio ambiente donde los pestes animales crecen o pueden crecer, o los materiales, plantas, semillas, suelos, superficies o espacios a proteger frente al ataque o la infestación por lo animales con una cantidad efectiva pesticida de por lo menos un compuesto de 2-ciano-3-(halo)alcoxi-bencenosulfonamida de la fórmula I y/o por lo menos una sal aceptable en la agricultura del mismo.
- 5 bencenosulfonamida de la fórmula I y/o por lo menos una sal aceptable en la agricultura del mismo.
- A un método para proteger las semillas frente a insectos en el suelo y los resultantes raíces y vástagos frente a los insectos del suelo o insectos de las hojas, que consiste en contactar las semillas antes de su siembra y/o después de la pregerminación con un compuesto de 2-ciano-3-(halo)alcoxi-bencenosulfonamida de la
- 10 fórmula general I.

En las variables Alk y R^1 a R^5 , los compuestos de la fórmula I pueden tener uno o más centros de quiralidad, en cuyo caso están presentes como mezclas de enantiómeros o diastereómeros. La presente invención proporciona tanto los enantiómeros y diastereómeros puros, como también sus mezclas.

15 diastereómeros. La presente invención proporciona tanto los enantiómeros y diastereómeros puros, como también sus mezclas.

Sales de los compuestos de la fórmula I, que son apropiadas para ser usadas de acuerdo con la invención son, especialmente, sales aceptables en la agricultura. Pueden ser formadas de manera usual, por ejemplo, haciendo reaccionar el compuesto con un ácido del anión en cuestión.

20 den ser formadas de manera usual, por ejemplo, haciendo reaccionar el compuesto con un ácido del anión en cuestión.

Sales útiles en la agricultura son, especialmente, las sales de aquellos cationes o las sales de adición ácida de aquellos ácidos, cuyos cationes y aniones, respectivamente, no afectan negativamente la acción de los compuestos según la presente invención,

25 no afectan negativamente la acción de los compuestos según la presente invención,

que son útiles para combatir insectos y acáridos nocivos. Por tanto, cationes apropiados son, sobre todo, los iones de metales alcalinos, preferentemente, litio, sodio y potasio, de metales alcalinotérreos, preferentemente, calcio, magnesio y bario, y de metales transitorios, preferentemente, manganeso, cobre, zinc y hierro, y también del ión amonio, que, en caso de desearlo, puede llevar uno a cuatro sustituyentes C₁-C₄-alquilo y/o un sustituyente fenilo o bencilo, preferentemente, diisopropilamonio, tetrametilamonio, tetrabutilamonio, trimetilbencilamonio, además, iones fosfonio, iones sulfonio, preferentemente, tri(C₁-C₄-alquil)sulfonio, e iones de sulfoxonio, preferentemente, tri(C₁-C₄-alquil)sulfoxonio.

10

Aniones de sales de adición ácida útiles son, primordialmente, cloruro, bromuro, fluoruro, hidrógeno sulfato, sulfato, fosfato de dihidrógeno, fosfato de hidrógeno, fosfato, nitrato, carbonato de hidrógeno, carbonato, hexafluorosilicato, hexafluorofosfato, benzoato, y los aniones de ácidos C₁-C₄-alcanoicos, preferentemente, formato, acetato, propionato y butirato. Pueden ser formados, haciendo reaccionar los compuestos de las fórmulas I con un ácido del correspondiente anión, preferentemente, de ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico o ácido nítrico.

15

Las partes orgánicas mencionadas en las definiciones de arriba de las variables, como por ejemplo, el término "halógeno", son términos colectivos representativos para la relación individual de los diferentes miembros de. El prefijo "C_n-C_m" indica en cada caso el posible número de átomos de carbono en el grupo.

20

El término "halógeno" significa en cada caso flúor, bromo, cloro o yodo.

25

Ejemplos de otros significados son:

El término "C₁-C₄-alquilo", a como es usado en la presente, y las partes de alquilo de alquilamino y dialquilamino se refieren a un radical hidrocarburo saturado, lineal o ramificado, que contiene 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, 1-metiletilo, butilo, 1-metilpropilo, 2-metilpropilo ó 1,1-dimetiletilo.

El término "C₁-C₆-alquilo", a como es usado en la presente, se refiere a un radical hidrocarburo saturado, lineal o ramificado, que contiene 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo, uno de los radicales mencionados bajo C₁-C₄-alquilo y también n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo, 1-etil-2-metilpropilo.

El término "C₁-C₄-haloalquilo", a como es usado en la presente, se refiere a un radical alquilo lineal o ramificado saturado, que contiene 1 a 4 átomos de carbono (a como se menciona arriba), pudiendo algunos o todos los átomos de hidrógeno en estos radicales estar reemplazados por flúor, cloro, bromo y/o yodo, por ejemplo, clorometilo, diclorometilo, triclorometilo, fluorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, clorofluorometilo, diclorofluorometilo, clorodifluorometilo, 2-fluoroetilo, 2-cloroetilo, 2-bromoetilo, 2-iodoetilo, 2,2-difluoroetilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 2-cloro-2-fluoroetilo, 2-cloro-2,2-difluoroetilo, 2,2-dicloro-2-fluoroetilo, 2,2,2-tricloroetilo, pentafluoroetilo, 2-fluoropropilo, 3-fluoropropilo, 2,2-difluoropropilo, 2,3-difluoropropilo, 2-cloropropilo, 3-cloropropilo,

2,3-dicloropropilo, 2-bromopropilo, 3-bromopropilo, 3,3,3-trifluoropropilo, 3,3,3-tricloropropilo, 2,2,3,3,3-pentafluoropropilo, heptafluoropropilo, 1-(fluorometil)-2-fluoroetilo, 1-(clorometil)-2-cloroetilo, 1-(bromometil)-2-bromoetilo, 4-fluorobutilo, 4-clorobutilo, 4-bromobutilo o nonafluorobutilo.

5

El término "C₁-C₄-alcoxi", a como es usado en la presente, se refiere a un radical alquilo lineal o ramificado saturado, que contiene 1 a 4 átomos de carbono (a como se menciona arriba), ligado por vía de un átomo de oxígeno, por ejemplo, metoxi, etoxi, n-propoxi, 1-metiletoxi, n-butoxi, 1-metilpropoxi, 2-metilpropoxi o 1,1-dimetiletoxi.

10

El término "C₁-C₄-haloalcoxi", a como es usado en la presente, se refiere a un radical C₁-C₄-alcoxi, a como se menciona arriba, que está parcial o completamente sustituido por flúor, cloro, bromo y/o yodo, por ejemplo, clorometoxi, diclorometoxi, triclorometoxi, fluorometoxi, difluorometoxi, trifluorometoxi, clorofluorometoxi, diclorofluorometoxi,

15 clorodifluorometoxi, 2-fluoroetoxi, 2-cloroetoxi, 2-bromoetoxi, 2-iodoetoxi, 2,2-difluoroetoxi, 2,2,2-trifluoroetoxi, 2-cloro-2-fluoroetoxi, 2-cloro-2,2-difluoroetoxi, 2,2-dicloro-2-fluoroetoxi, 2,2,2-tricloroetoxi, pentafluoroetoxi, 2-fluoropropoxi, 3-fluoropropoxi, 2,2-difluoropropoxi, 2,3-difluoropropoxi, 2-cloropropoxi, 3-cloropropoxi, 2,3-dicloropropoxi, 2-bromopropoxi, 3-bromopropoxi, 3,3,3-trifluoropropoxi,
20 3,3,3-tricloropropoxi, 2,2,3,3,3-pentafluoropropoxi, heptafluoropropoxi, 1-(fluorometil)-2-fluoroetoxi, 1-(clorometil)-2-cloroetoxi, 1-(bromometil)-2-bromoetoxi, 4-fluorobutoxi, 4-clorobutoxi, 4-bromobutoxi o nonafluorobutoxi.

El término "C₁-C₄-alquiltio" (C₁-C₄-alquil-S-), a como es usado en la presente, se refiere
25 a un radical alquilo lineal o ramificado saturado, que contiene 1 a 4 átomos de carbono

(a como se menciona arriba), ligado por vía de un átomo de azufre, por ejemplo, metiltio, etiltio, n-propiltio, 1-metiletiltio, butiltio, 1-metilpropiltio, 2-metilpropiltio ó 1,1-dimetiletiltio.

- 5 El término "C₁-C₄-haloalquiltio" (C₁-C₄-haloalquil-S-), a como es usado en la presente, se refiere a un radical alquilo lineal o ramificado saturado, que contiene 1 a 4 átomos de carbono (a como se menciona arriba), pudiendo algunos o todos los átomos de hidrógeno en estos radicales estar reemplazados por flúor, cloro, bromo y/o yodo, por ejemplo, clorometiltio, dicloro-metiltio, triclorometiltio, fluorometiltio, difluorometiltio, 10 trifluorometiltio, clorofluorometiltio, diclorofluorometiltio, clorodifluorometiltio, 2-fluoro-etiltio, 2-cloroetiltio, 2-bromoetiltio, 2-iodoetiltio, 2,2-difluoroetiltio, 2,2,2-trifluoroetiltio, 2-cloro-2-fluoroetiltio, 2-cloro-2,2-difluoroetiltio, 2,2-dicloro-2-fluoroetiltio, 2,2,2-tricloroetiltio, pentafluoroetiltio, 2-fluoropropiltio, 3-fluoropropiltio, 2,2-difluoropropiltio, 2,3-difluoropropiltio, 2-cloropropiltio, 3-cloropropiltio, 2,3-dicloropropiltio, 2- 15 bromopropiltio, 3-bromopropiltio, 3,3,3-trifluoropropiltio, 3,3,3-tricloropropiltio, 2,2,3,3,3-pentafluoropropiltio, hepta-fluoropropiltio, 1-(fluorometil)-2-fluoroetiltio, 1-(clorometil)-2-cloroetiltio, 1-(bromometil)-2-bromoetiltio, 4-fluorobutiltio, 4-clorobutiltio, 4-bromobutiltio o nonafluorobutiltio.
- 20 El término "C₁-C₄-alquilsulfinilo" (C₁-C₄-alquilo-S(=O)-), a como es usado en la presente, se refiere a un radical hidrocarburo lineal o ramificado saturado (a como se menciona arriba), que contiene 1 a 4 átomos de carbono ligados por medio de un átomo de azufre del grupo sulfinilo en cualquier enlace en el radical alquilo, por ejemplo, SO-CH₃, SO-C₂H₅, n-propilsulfinilo, 1-metileilsulfinilo, n-butilsulfinilo, 1-metilpropilsulfinilo, 25 2-metilpropilsulfinilo, 1,1-dimetileilsulfinilo, n-pentilsulfinilo, 1-metilbutilsulfinilo, 2-

metilbutilsulfinilo, 3-metilbutilsulfinilo, 1,1-dimetilpropilsulfinilo, 1,2-dimetilpropilsulfinilo, 2,2-dimetilpropilsulfinil ó 1-etilpropilsulfinilo.

El término "C₁-C₄-alquilsulfonylo" (C₁-C₄-alquil-S(=O)₂-), a como es usado en la presente, se refiere a un radical alquilo lineal o ramificado saturado, que contiene 1 a 4 átomos de carbono (a como se menciona arriba), ligado por vía del átomo de azufre del grupo sulfonylo en cualquier enlace del radical alquilo, por ejemplo, SO₂-CH₃, SO₂-C₂H₅, n-propilsulfonylo, SO₂-CH(CH₃)₂, n-butilsulfonylo, 1-metilpropilsulfonylo, 2-metilpropilsulfonylo o SO₂-C(CH₃)₃.

10

El término "C₁-C₄-alcoxycarbonilo", a como es usado en la presente, se refiere a un radical alcoxi lineal o ramificado (a como se menciona arriba), que contiene 1 a 4 átomos de carbono ligados por vía del átomo de carbono del grupo carbonilo, por ejemplo, metoxycarbonilo, etoxycarbonilo, n-propoxycarbonilo, 1-metiletoxycarbonilo, n-butoxycarbonilo, 1-metilpropoxycarbonilo, 2-metilpropoxycarbonil ó 1,1-dimetiletoxycarbonilo.

15

El término "(C₁-C₄-alquil)amino", a como es usado en la presente, se refiere a, por ejemplo, metilamino, etilamino, n-propilamino, 1-metiletilamino, n-butilamino, 1-metilpropilamino, 2-metilpropilamino ó 1,1-dimetiletilamino.

20

El término "(C₁-C₄-alquil)aminocarbonilo" (C₁-C₄-alquilo-NH-CO-), a como es usado en la presente, se refiere a, por ejemplo, a metil-NH-CO-, etil-NH-CO-, n-propil-NH-CO-, 1-metiletil-NH-CO-, n-butil-NH-CO-, 1-metilpropil-NH-CO-, 2-metilpropil-NH-CO- o 1,1-dimetiletil-NH-CO-.

25

El término "di-(C₁-C₄-alquil)amino", a como es usado en la presente, se refiere a, por ejemplo, N,N-dimetilamino, N,N-dietilamino, N,N-di-(1-metiletil)amino, N,N-dipropilamino, N,N-dibutilamino, N,N-di-(1-metilpropil)amino, N,N-di-(2-metilpropil)amino, N,N-di-(1,1-dimetiletil)amino, N-etil-N-metilamino, N-metil-N-propilamino, N-metil-N-(1-metiletil)amino, N-butil-N-metilamino, N-metil-N-(1-metilpropil)-amino, N-metil-N-(2-metilpropil)amino, N-(1,1-dimetiletil)-N-metilamino, N-etil-N-propilamino, N-etil-N-(1-metiletil)amino, N-butil-N-etilamino, N-etil-N-(1-metilpropil)amino, N-etil-N-(2-metilpropil)amino, N-etil-N-(1,1-dimetil-etil)amino, N-(1-metiletil)-N-propilamino, N-butil-N-propilamino, N-(1-metil-propil)-N-propilamino, N-(2-metilpropil)-N-propilamino, N-(1,1-dimetiletil)-N-propilamino, N-butil-N-(1-metiletil)amino, N-(1-metiletil)-N-(1-metilpropil)-amino, N-(1-metiletil)-N-(2-metilpropil)amino, N-(1,1-dimetiletil)-N-(1-metil-etil)amino, N-butil-N-(1-metilpropil)amino, N-butil-N-(2-metilpropil)amino, N-butil-N-(1,1-dimetiletil)amino, N-(1-metilpropil)-N-(2-metilpropil)amino, N-(1,1-dimetiletil)-N-(1-metilpropil)amino o N-(1,1-dimetiletil)-N-(2-metilpropil)-amino.

El término "di-(C₁-C₄-alquil)aminocarbonilo" (di-(C₁-C₄-alquil)amino-CO-), a como es usado en la presente, se refiere a, por ejemplo, N,N-dimetilamino-CO-, N,N-dietilamino-CO-, N,N-di-(1-metiletil)amino-CO-, N,N-dipropilamino-CO-, N,N-dibutilamino-CO-, N,N-di-(1-metilpropil)amino-CO-, N,N-di-(2-metilpropil)amino-CO-, N,N-di-(1,1-dimetil-etil)amino-CO-, N-etil-N-metilamino-CO-, N-metil-N-propilamino-CO-, N-metil-N-(1-metiletil)amino-CO-, N-butil-N-metilamino-CO-, N-metil-N-(1-metilpropil)amino-CO-, N-metil-N-(2-metilpropil)amino-CO-, N-(1,1-dimetil-etil)-N-metilamino-CO-, N-etil-N-propilamino-CO-, N-etil-N-(1-metiletil)-amino-CO-, N-butil-N-

etilamino-CO-, N-etil-N-(1-metilpropil)amino-CO-, N-etil-N-(2-metilpropil)amino-CO-, N-etil-N-(1,1-dimetiletil)amino-CO-, N-(1-metil-etil)-N-propilamino-CO-, N-butil-N-propilamino-CO-, N-(1-metilpropil)-N-propilamino-CO-, N-(2-metilpropil)-N-propilamino-CO-, N-(1,1-dimetiletil)-N-propilamino-CO-, N-butil-N-(1-metiletil)amino-CO-, N-(1-metiletil)-N-(1-metilpropil)amino-CO-, N-(1-metiletil)-N-(2-metilpropil)amino-CO-, N-(1,1-dimetiletil)-N-(1-metiletil)amino-CO-, N-butil-N-(1-metilpropil)amino-CO-, N-butil-N-(2-metilpropil)amino-CO-, N-butil-N-(1,1-dimetiletil)amino-CO-, N-(1-metilpropil)-N-(2-metilpropil)amino-CO-, N-(1,1-dimetiletil)-N-(1-metil-propil)amino-CO- o N-(1,1-dimetiletil)-N-(2-metilpropil)amino-CO-.

10

El término "C₂-C₆-alquenilo", a como es usado en la presente, se refiere a un radical hidrocarburo lineal o ramificado monoinsaturado, que contiene 2 a 6 átomos de carbono y un doble enlace en cualquier posición, por ejemplo, etenilo, 1-propenilo, 2-propenilo, 1-metil-ethenilo, 1-butenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, 1-metil-1-propenilo, 2-metil-1-propenilo, 1-metil-2-propenilo, 2-metil-2-propenilo, 1-pentenilo, 2-pentenilo, 3-pentenilo, 4-pentenilo, 1-metil-1-butenilo, 2-metil-1-butenilo, 3-metil-1-butenilo, 1-metil-2-butenilo, 2-metil-2-butenilo, 3-metil-2-butenilo, 1-metil-3-butenilo, 2-metil-3-butenilo, 3-metil-3-butenilo, 1,1-dimetil-2-propenilo, 1,2-dimetil-1-propenilo, 1,2-dimetil-2-propenilo, 1-etil-1-propenilo, 1-etil-2-propenilo, 1-hexenilo, 2-hexenilo, 3-hexenilo, 4-hexenilo, 5-hexenilo, 1-metil-1-pentenilo, 2-metil-1-pentenilo, 3-metil-1-pentenilo, 4-metil-1-pentenilo, 1-metil-2-pentenilo, 2-metil-2-pentenilo, 3-metil-2-pentenilo, 4-metil-2-pentenilo, 1-metil-3-pentenilo, 2-metil-3-pentenilo, 3-metil-3-pentenilo, 4-metil-3-pentenilo, 1-metil-4-pentenilo, 2-metil-4-pentenilo, 3-metil-4-pentenilo, 4-metil-4-pentenilo, 1,1-dimetil-2-butenilo, 1,1-dimetil-3-butenilo, 1,2-dimetil-1-butenilo, 1,2-dimetil-2-butenilo, 1,2-dimetil-3-butenilo, 1,3-dimetil-1-butenilo, 1,3-dimetil-2-butenilo,

25

1,3-dimetil-3-butenilo, 2,2-dimetil-3-butenilo, 2,3-dimetil-1-butenilo, 2,3-dimetil-2-butenilo, 2,3-dimetil-3-butenilo, 3,3-dimetil-1-butenilo, 3,3-dimetil-2-butenilo, 1-etil-1-butenilo, 1-etil-2-butenilo, 1-etil-3-butenilo, 2-etil-1-butenilo, 2-etil-2-butenilo, 2-etil-3-butenilo, 1,1,2-trimetil-2-propenilo, 1-etil-1-metil-2-propenilo, 1-etil-2-metil-1-propenilo y
 5 1-etil-2-metil-2-propenilo.

El término "C₂-C₆-alquinilo", a como es usado en la presente, se refiere a un radical hidrocarburo alifático lineal o ramificado, que contiene un triple enlace de C-C triple y contiene 2 a 6 átomos de carbono: por ejemplo, etinilo, prop-1-in-1-ilo, prop-2-in-1-ilo,
 10 n-but-1-in-1-ilo, n-but-1-in-3-ilo, n-but-1-in-4-ilo, n-but-2-in-1-ilo, n-pent-1-in-1-ilo, n-pent-1-in-3-ilo, n-pent-1-in-4-ilo, n-pent-1-in-5-ilo, n-pent-2-in-1-ilo, n-pent-2-in-4-ilo, n-pent-2-in-5-ilo, 3-metilbut-1-in-3-ilo, 3-metilbut-1-in-4-ilo, n-hex-1-in-1-ilo, n-hex-1-in-3-ilo, n-hex-1-in-4-ilo, n-hex-1-in-5-ilo, n-hex-1-in-6-ilo, n-hex-2-in-1-ilo, n-hex-2-in-4-ilo, n-hex-2-in-5-ilo, n-hex-2-in-6-ilo, n-hex-3-in-1-ilo, n-hex-3-in-2-ilo, 3-metilpent-1-in-1-ilo,
 15 3-metilpent-1-in-3-ilo, 3-metilpent-1-in-4-ilo, 3-metilpent-1-in-5-ilo, 4-metilpent-1-in-1-ilo, 4-metilpent-2-in-4-il ó 4-metilpent-2-in-5-ilo y similares.

El término "C₃-C₈-cicloalquilo", a como es usado en la presente, se refiere a un radical hidrocarburo monocíclico, que contiene 3 a 8 átomos de carbono, por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo o ciclooctilo.
 20

Entre los compuestos de 2-ciano-3-(halo)alcoxi-bencenosulfonamida de la fórmula I se prefieren aquellos, en los que las variables Alk, R¹ y R², tienen, independientemente el uno del otro, pero sobre todo en combinaciones, los significados abajo indicados:

PF56074

Alk es metoxi, etoxi, difluorometoxi, trifluorometoxi o clorodifluorometoxi;

R¹ es C₁-C₄-alquilo, especialmente, metilo o etilo;

R² es C₁-C₄-alquilo, C₁-C₄-haloalquilo, C₁-C₄-alcoxi-C₁-C₄-alquilo, C₁-C₄-alquiltio-C₁-C₄-alquilo, C₂-C₄-alquinilo o C₃-C₆-cicloalquilo, in particular metilo, etilo, 1-

5 metiletilo, ciclopropilo, 2-metoxi-etilo, 2-metiltio-etilo o prop-2-in-1-ilo.

Una modalidad preferida de la presente invención se refiere compuestos de 2-ciano-3-(halo)alcoxi-bencenosulfonamida de la fórmula I, donde la parte -NR¹R² tiene los significados siguientes:

10

Otra modalidad preferida de la presente invención se refiere compuestos de 2-ciano-3-(halo)alcoxi-bencenosulfonamida de la fórmula I, donde las variables R^1 y R^2 tienen los significados arriba indicados, especialmente los significados indicados como preferidos, y por lo menos uno de los radicales R^3 , R^4 o R^5 no significa hidrógeno. Preferentemente, uno o dos de los radicales R^3 , R^4 y R^5 representan hidrógeno, más preferentemente, R^4 representa hidrógeno. Entre estos compuestos se prefieren aquellos en los que R^3 no significa hidrógeno y representa, preferentemente, halógeno, especialmente, cloro o flúor, los otros radicales R^4 y R^5 significan hidrógeno. Otros compuestos preferidos son aquellos, en los que R^5 no significa hidrógeno y representa, preferentemente, halógeno, especialmente, cloro o flúor, y los otros radicales R^4 y R^3 significan hidrógeno.

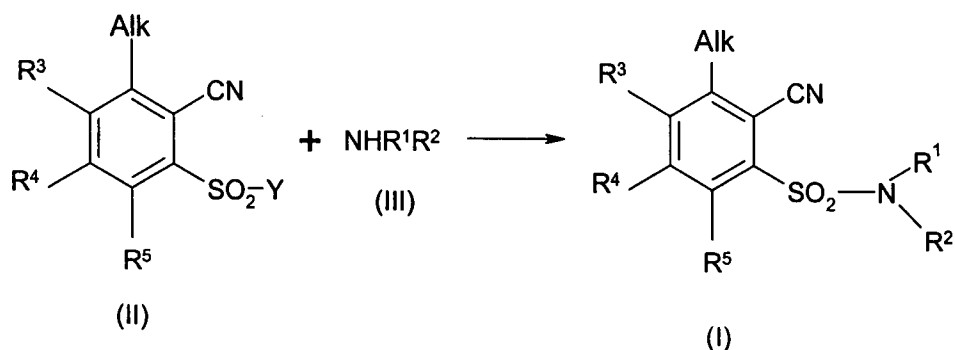
Otra modalidad preferida de la presente invención se refiere compuestos de 2-ciano-3-(halo)alcoxi-bencenosulfonamida de la fórmula I, donde las variables R^1 y R^2 tienen los significados arriba indicados, especialmente, los significados indicados como preferidos, y cada uno de los radicales R^3 , R^4 y R^5 representa hidrógeno.

Los compuestos de 2-ciano-3-(halo)alcoxi-bencenosulfonamida de la fórmula I pueden ser preparados, por ejemplo, haciendo reaccionar un haluro de 2-cianobencenosulfonilo II con amoníaco y una amina primaria (III), en analogía a un procedimiento descrito en J. March, 4ª edición 1992, p. 499 (ver Esquema 1).

PF56074

15

Esquema 1:



En el Esquema 1, las variables Alk y R¹ a R⁵ tienen las definiciones arriba indicadas e
 5 Y es halógeno, especialmente, cloro o bromo. La reacción de un haluro de sulfonilo II, especialmente, un cloruro de sulfonilo, con una amina III se efectúa, generalmente, en presencia de un disolvente.

Disolventes apropiados son disolvente polares, que son inertes bajo las condiciones
 10 de reacción, por ejemplo, alcoholes C₁-C₄, tales como metanol, etanol, n-propanol o isopropanol, éteres dialquílicos, tales como éter dietílico, éter diisopropílico o éter metil-terc.-butílico, éteres cíclicos, tales como dioxano o tetrahidrofurano, acetonitrilo, carboxamidas, tales como N,N-dimetil formamida, N,N-dimetil acetamida o N-metilpirrolidinona, agua, (siempre que el haluro de sulfonilo II sea suficientemente re-
 15 sistente a la hidrólisis bajo las condiciones de reacción usadas) o una mezcla de los mismos.

Generalmente, se usa la amina III en una cantidad por lo menos equimolar, preferen-
 temente, en un exceso por lo menos dos veces molar, con respecto al haluro de sulfo-
 20 nilo II, para ligar el haluro de hidrógeno formado. Puede ser ventajoso usar la amina primaria III en un exceso hasta seis veces molar, con respecto al haluro de sulfonilo II.

Puede ser ventajoso efectuar la reacción en presencia de una base auxiliar. Bases auxiliares apropiadas incluyen las bases orgánicas, por ejemplo, tertiary aminas, tales como aminas alifáticas terciarias, tales como trimetilamina, trietilamina o diisopropilamina, aminas terciarias cicloalifáticas, tales como N-metilpiperidina o aminas aromáticas, tales como piridina, piridinas sustituidas, tales como 2,3,5-colidina, 2,4,6-colidina, 2,4-lutidina, 3,5-lutidina ó 2,6-lutidina, y bases inorganicas, por ejemplo, carbonatos de metal alcalino y carbonatos de metal alcalinotérreo, tales como carbonato de litio, carbonato de potasio y carbonato de sodio, carbonato de calcio y alkaline metal hidrogen-carbonatos de metal alcalino, tales como hidrogencarbonato de sodio.

10

La relación molar de la base auxiliar al haluro de sulfonilo II varía, preferentemente, de 1:1 hasta 4:1, preferentemente, de 1:1 hasta 2:1. Si la reacción se efectúa en presencia de una base auxiliar, entonces oscila la relación molar de la amina primaria III al haluro de sulfonilo II, usualmente, de 1:1 hasta 1.5:1.

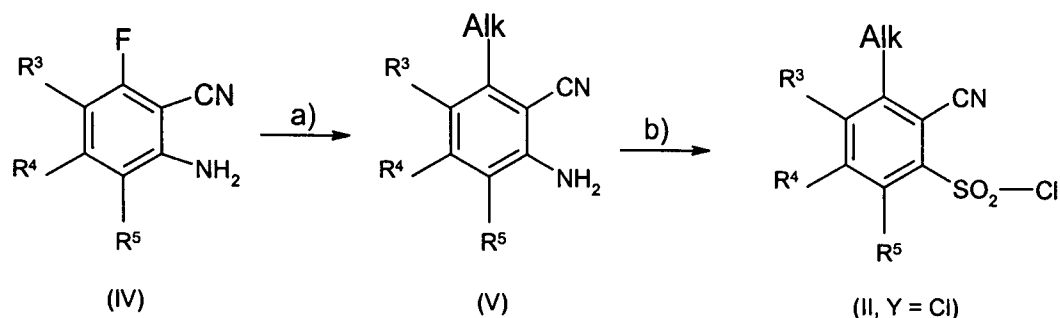
15

Por regla general, se efectúa la reacción a una temperatura de reacción de 0°C hasta el punto de ebullición del disolvente, preferentemente, a 0 hasta 30°C.

Si no se obtiene en el comercio, se pueden preparar los compuestos de haluro de sulfonilo II, en los que las variables Alk y R³ a R⁵ tienen las definiciones arriba indicadas, por ejemplo, mediante uno de los procedimientos abajo descritos.

20

Esquema 2:



2-Amino-6-fluoro-benzonitrilo se obtiene en el comercio o puede ser preparado según

5 la US 4,504,660.

- a) La transformación de los 2-amino-6-fluoro-benzonitrilos IV dando los análogos de alcoxi V por reacción de IV con un alcóxido apropiado, como p.ej. metóxido de sodio y etóxido de sodio se lleva a cabo, preferentemente, en un disolvente orgánico inerte, por ejemplo, un éter, tal como éter dietílico, éter diisopropílico, tetrahidrofurano, dioxano, o en el respectivo alcohol, o en una carboxamida, tal como N,N-dimetil formamida, N,N-dimetil acetamida o N-metilpirrolidinona, o en sulfóxido de dimetilo o en una mezcla de los disolventes arriba mencionados.
- 10
- 15 El alcóxido se usa, preferentemente, en una cantidad equimolar con respecto a la cantidad de IV. Sin embargo, también se puede usar un exceso del alcóxido de 100 a 300% en mol, con respecto a la cantidad de IV, para acelerar la transformación.
- 20 Un margen de temperatura adecuado varía de 0 a 120°C, especialmente, de 50 a 100°C.

- b) La subsiguiente transformación del grupo amino del compuesto V en el correspondiente grupo diazonio group es seguida de la reacción de la sal de diazonio con dióxido de azufre en presencia de cloruro de cobre(II) cloruro, para obtener el cloruro de sulfonilo II.

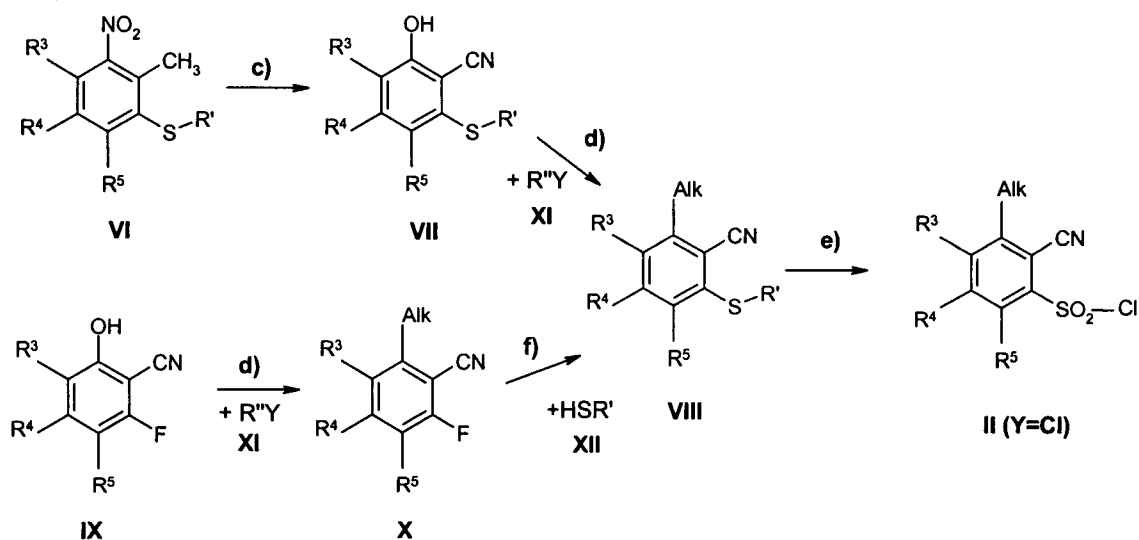
5 Agentes de nitrosamiento apropiados son: tetrafluoroborato de nitrosonio, cloruro de nitrosilo, ácido nitrosilsulfúrico, alquilnitrilos, tales como terc.-butil-nitrilo, o sales de ácidos nitrosos, tal como nitrito de sodio. Preferentemente, se usa nitrato de como sal de ácido nitroso.

Por lo general, se disuelve el dióxido de azufre en ácido acético glacial.

10

Los compuestos de la fórmula V también pueden ser preparados mediante los métodos descritos en la WO 94/18980, usando orto-nitroanilinas as precursores o en la WO 00/59868 usando precursores de isatina.

15 Esquema 3:



Tioéter 2-metil-3-nitro-fenílico VI puede ser preparado mediante los métodos descritos en la WO 00/29394.

- c) La transformación de VI ($R' = C_1-C_6$ -alquilo o bencilo) en el compuesto de 2-cianofenol VII se alcanza, por ejemplo, haciendo reaccionar un tioéter 2-metil-3-nitro-fenílico VI con un nitrito orgánico $R-ONO$, donde R es alquilo, preferentemente, C_1-C_6 -alquilo, en presencia de una base. Nitritos apropiados son los nitritos de C_2-C_8 -alquilo, tales como nitrito de n-butilo o nitrito de (iso)amilo. Bases apropiadas son los alcóxidos de metal alcalino, tales como metóxido de sodio, metóxido de potasio o terc-butóxido de potasio, hidróxidos de metal alcalino, tales como NaOH o KOH.
- 10 La reacción se realiza, generalmente, en un disolvente inerte, que comprende, preferentemente, un disolvente aprótico polar. Disolventes apróticos polares apropiados incluyen las carboxamidas, tales como N,N-dialquilformamidas, p.ej. N,N-dimetilformamida, N,N-dialquilacetamidas, p.ej. N,N-dimetilacetamida o N-alquillactama, p.ej. N-metilpirrolidona o mezclas de los mismos, o mezclas de los
- 15 mismos con disolventes no polares, tales como alcanos, cicloalcanos y disolventes aromáticos, p.ej. tolueno y xilenos.
- 20 Cuando se usan bases de sodio, entonces se puede adicionar 1-10% en mol de un alcohol, de ser apropiado. Las relaciones estequiométricas son, por ejemplo, como sigue: 1-4 equivalentes de la base, 1-2 equivalentes de $R-ONO$; preferentemente, 1.5-2.5 equivalentes de la base y 1-1.3 equivalentes de $R-ONO$; igualmente preferentemente, 1-2 equivalentes de la base y 1-1.3 equivalentes de $R-ONO$.

Por regla general, se efectua la reacción a una temperatura de $(-60)^{\circ}\text{C}$ hasta temperatura ambiente, preferentemente, $(-40)^{\circ}\text{C}$ hasta 0°C , sobre todo, de $(-30)^{\circ}\text{C}$ hasta $(-10)^{\circ}\text{C}$.

5

- d) La alquilación del fenol VII o IX se realiza en analogía a un procedimiento descrito en WO 99/14187, haciendo reaccionar VII o IX con un agente de alquilación XI, $\text{R}''\text{Y}$ ($\text{R}'' = \text{C}_1\text{-C}_4\text{-alquilo o C}_1\text{-C}_4\text{-haloalquilo}$), donde Y es halógeno, especialmente, cloro o bromo, en presencia de una base.

10

Bases apropiadas son los alcóxidos de metal alcalino, tales como metóxido de sodio, metóxido de potasio o terc-butóxido de potasio, hidróxidos de metal alcalino, tales como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio.

15

La reacción suele ser realizada en un disolvente inerte, por ejemplo, un éter, tal como éter dietílico, éter diisopropílico, tetrahidrofurano, etilenglicol éter dimetílico, dioxano, o en una carboxamida, tal como N,N-dimetil formamida, N,N-dimetil acetamida o N-metilpirrolidinona o en sulfóxido de dimetilo o en una mezcla de los disolventes arriba mencionados e) Transformación of tioéter VIII into sulfo-

20

nilcloruro II ($\text{Y} = \text{Cl}$) en analogía a un procedimiento descrito en WO 96/33167, haciendo reaccionar VIII with cloro in a suitable solvent, por ejemplo, clorobenceno o diclorometano en presencia de agua.

25

- e) Transformación del tioéter VIII en el cloruro de sulfonilo II ($\text{Y} = \text{Cl}$) en analogía a un procedimiento descrito en la WO 96/33167, haciendo reaccionar VIII con cloro en un disolvente apropiado, por ejemplo, clorobenceno o diclorometano en

presencia de agua.

- f) La transformación del fluorobenceno X en el tioéter VIII ($R' = C_1-C_6$ -alquilo o bencilo) se efectúa, haciendo reaccionar con un alquil- o benciltiol XII en presencia de una base.
- 5 Bases apropiadas son alcóxidos de metal alcalino, tales como metóxido de sodio, metóxido de potasio o terc-butóxido de potasio, hidróxidos de metal alcalino tales como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio.
- 10 La reacción suele ser realizada en un disolvente, por ejemplo, un éter, tal como éter dietílico, éter diisopropílico, tetrahidrofurano, etilenglicol, éter dimetílico, dioxano, o en una carboxamida, tal como N,N-dimetil formamida, N,N-dimetil acetamida o N-metilpirrolidinona o en sulfóxido de dimetilo o en agua. También es posible trabajar en un exceso del alquil- o benciltiol, que en tal caso sirve como
- 15 disolvente.

Si no se indica otra cosa al respecto, se realizan todos los procedimientos descritos bajo presión atmosférica o bajo la presión autógena inherente de la mezcla de reacción en cuestión. Generalmente, se usan los componentes de reacción en relación

20 molar de 0.95:1 hasta 5:1.

Si algunos compuestos I no pueden ser obtenidos mediante los métodos arriba descritos, entonces se puede prepararlos por derivatización de otros compuestos I, modificando las vías de síntesis de manera acostumbrada.

- Las mezclas de reacción son elaborados ulteriromente de manera habitual, por ejemplo, mezclándolas con agua, separando las fases y, de ser apropiado, purificando los productos crudos por cromatografía, por ejemplo, sobre óxido de aluminio o silicagel. Algunos productos intermedios y finales pueden obtenerse en forma de aceites viscosos incoloros hasta parduzcos, que se libran de los componentes volátiles o se purifican bajo presión reducida y a temperatura moderadamente elevada. Si los productos intermedios o finales son sólidos, entonces se puede purificarlos por recristalización o digestión.
- 5
- 10 Los compuestos de 2-ciano-3-(halo)alcoxi-bencenosulfonamida I pueden ser obtenidos en su preparación como mezclas isómeras, que, sin embargo, pueden ser separadas en los isómeros puros, en caso de desearlo, mediante los métodos acostumbrados, tales como cristalización o cromatografía, también sobre un adsorbato ópticamente activo. Isómeros ópticamente activos puros pueden ser preparados, ventajosamente, a
- 15 partir de materiales de partida apropiados, que son ópticamente activos.

- Gracias a su excelente actividad, los compuestos de 2-ciano-3-(halo)alcoxi-bencenosulfonamida de la fórmula I pueden ser usados para controlar pestes animales. Pestes animales incluyen insectos y acáridos nocivos. Por tanto, la invención provee, además, composiciones agrícolas para combatir pestes animales, especialmente,
- 20 insectos y/o acáridos, que comprenden una cantidad de por lo menos un compuesto de la fórmula general I y/o por lo menos una sal útil en la agricultura de I y por lo menos un soporte inerte líquido y/o sólido, agronómicamente aceptable, que sea suficiente para tener un efecto pesticida y, en caso de desearlo, por lo menos un tensoac-
- 25 tivo.

PF56074

23

Tal composición puede contener un solo compuesto activo de la fórmula I o una mezcla de varios compuestos activos I según la presente invención. La composición según la presente invención puede comprender un isómero individual o una mezcla de isómeros.

5

Los compuestos de 2-ciano-3-(halo)alcoxi-bencenosulfonamida I y las composiciones pesticidas que los comprenden son sustancias activas para controlar nemátodos, insectos y arácnidos, especialmente, insecto en la fitosanidad. Son especialmente apropiados para controlar los siguientes pestes animales:

10

Insectos del orden de los lepidópteros (*Lepidoptera*), por ejemplo, *Agrotis ypsilon*, *Agrotis segetum*, *Alabama argillacea*, *Anticarsia gemmatalis*, *Argyresthia conjugella*, *Autographa gamma*, *Bupalus piniarius*, *Cacoecia murinana*, *Capua reticulana*, *Cheimatobia brumata*, *Choristoneura fumiferana*, *Choristoneura occidentalis*, *Cirphis unipuncta*, *Cydia pomonella*, *Dendrolimus pini*, *Diaphania nitidalis*, *Diatraea grandiosella*, *Earias insulana*, *Elasmopalpus lignosellus*, *Eupoecilia ambiguella*, *Evetria bouliana*, *Feltia subterranea*, *Galleria mellonella*, *Grapholitha funebrana*, *Grapholitha molesta*, *Heliothis armigera*, *Heliothis virescens*, *Heliothis zea*, *Hellula undalis*, *Hibernia defoliaria*, *Hypantria cunea*, *Hyponomeuta malinellus*, *Keiferia lycopersicella*, *Lambdina fiscellaria*, *Laphygma exigua*, *Leucoptera coffeella*, *Leucoptera scitella*, *Lithocolletis blancardella*, *Lobesia botrana*, *Loxostege sticticalis*, *Lymantria dispar*, *Lymantria monacha*, *Lyonetia clerkella*, *Malacosoma neustria*, *Mamestra brassicae*, *Orgyia pseudotsugata*, *Ostrinia nubilalis*, *Panolis flammea*, *Pectinophora gossypiella*, *Peridroma saucia*, *Phalera bucephala*, *Phthorimaea operculella*, *Philocnistis citrella*, *Pieris brassicae*, *Plathypena scabra*, *Plutella xilostella*, *Pseudoplusia includens*, *Rhyacionia frustrana*, *Scrobipalpula*

25

absoluta, *Sitotroga cerealella*, *Sparganothis pilleriana*, *Spodoptera frugiperda*, *Spodoptera littoralis*, *Spodoptera litura*, *Thaumatopoea pityocampa*, *Tortrix viridana*, *Trichoplusia ni* y *Zeiraphera canadensis*;

- 5 coleópteros (Coleoptera), por ejemplo, *Agrilus sinuatus*, *Agriotes lineatus*, *Agriotes obscurus*, *Amphimallus solstitialis*, *Anisandrus dispar*, *Anthonomus grandis*, *Anthonomus pomorum*, *Atomaria linearis*, *Blastophagus piniperda*, *Blitophaga undata*, *Bruchus rufimanus*, *Bruchus pisorum*, *Bruchus lentis*, *Byctiscus betulae*, *Cassida nebulosa*, *Ceratomya trifurcata*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Ceuthorrhynchus napi*, *Chaetocnema*
- 10 *tibialis*, *Conoderus vespertinus*, *Crioceris asparagi*, *Diabrotica longicornis*, *Diabrotica 12-punctata*, *Diabrotica virgifera*, *Epilachna varivestis*, *Epitrix hirtipennis*, *Eutinobothrus brasiliensis*, *Hilobius abietis*, *Hypera brunneipennis*, *Hypera postica*, *Ips typographus*, *Lema bilineata*, *Lema melanopus*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Limonius californicus*, *Lissorhoptrus oryzophilus*, *Melanotus communis*, *Meligetes aeneus*, *Melolontha hippo-*
- 15 *castani*, *Melolontha melolontha*, *Oulema oryzae*, *Ortiorrhynchus sulcatus*, *Otiorrhynchus ovatus*, *Phaedon cochleariae*, *Phyllotreta chrysocephala*, *Phillophaga sp.*, *Phillopertha horticola*, *Phyllotreta nemorum*, *Phyllotreta striolata*, *Popillia japonica*, *Sitona lineatus* y *Sitophilus granaria*;
- 20 dípteros (Diptera), por ejemplo, *Aedes aegypti*, *Aedes vexans*, *Anastrepha ludens*, *Anopheles maculipennis*, *Ceratitis capitata*, *Chrysomya bezziana*, *Chrysomya hominivorax*, *Chrysomya macellaria*, *Contarinia sorghicola*, *Cordilobia anthropophaga*, *Culex pipiens*, *Dacus cucurbitae*, *Dacus oleae*, *Dasineura brassicae*, *Fannia canicularis*, *Gasterophilus intestinalis*, *Glossina morsitans*, *Haematobia irritans*, *Haplodiplosis eque-*
- 25 *tris*, *Hilemyia platura*, *Hypoderma lineata*, *Liriomyza sativae*, *Liriomyza trifolii*, *Lucilia*

caprina, *Lucilia cuprina*, *Lucilia sericata*, *Lycoria pectoralis*, *Mayetiola destructor*, *Musca domestica*, *Muscina stabulans*, *Oestrus ovis*, *Oscinella frit*, *Pegomya hysocyami*, *Phorbia antiqua*, *Phorbia brassicae*, *Phorbia coarctata*, *Rhagoletis cerasi*, *Rhagoletis pomonella*, *Tabanus bovinus*, *Tipula oleracea* y *Tipula paludosa*;

5

tisanópteros (*Thysanoptera*), p.ej. *Dichromothrips corbetti*, *Frankliniella fusca*, *Frankliniella occidentalis*, *Frankliniella tritici*, *Scirtothrips citri*, *Thrips oryzae*, *Thrips palmi* y *Thrips tabaci*;

- 10 himenópteros (*Hymenoptera*), p.ej. *Athalia rosae*, *Atta cephalotes*, *Atta sexdens*, *Atta texana*, *Hoplocampa minuta*, *Hoplocampa testudinea*, *Monomorio pharaonis*, *Solenopsis geminata* y *Solenopsis invicta*;

- heterópteros (*Heteroptera*), p.ej. *Acrosternum hilare*, *Blissus leucopterus*, *Cyrtopeltis notatus*, *Dysdercus cingulatus*, *Dysdercus intermedius*, *Eurygaster integriceps*, *Euschistus impictiventris*, *Leptoglossus phillopus*, *Lygus lineolaris*, *Lygus pratensis*, *Nezara viridula*, *Piesma quadrata*, *Solubea insularis* y *Thyanta perditor*;

- homópteros (*Homoptera*), p.ej. *Acyrtosiphon onobrychis*, *Adelges laricis*, *Aphidula nasturtii*, *Aphis fabae*, *Aphis forbesi*, *Aphis pomi*, *Aphis gossypii*, *Aphis grossulariae*, *Aphis schneideri*, *Aphis spiraecola*, *Aphis sambuci*, *Acyrtosiphon pisum*, *Aulacorthum solani*, *Bemisia argentifolii*, *Brachycaudus cardui*, *Brachycaudus helichrysi*, *Brachycaudus persicae*, *Brachycaudus prunicola*, *Brevicoryne brassicae*, *Capitophorus horni*, *Cerosipha gossypii*, *Chaetosiphon fragaefolii*, *Cryptomyzus ribis*, *Dreyfusia nordman-*
 25 *nianae*, *Dreyfusia piceae*, *Dysaphis radicola*, *Dysaulacorthum pseudosolani*, *Dysaphis*

- plantaginea*, *Dysaphis piri*, *Empoasca fabae*, *Hyalopterus pruni*, *Hyperomyzus lactucae*, *Macrosiphum avenae*, *Macrosiphum euphorbiae*, *Macrosiphon rosae*, *Megoura viciae*, *Melanaphis pirarius*, *Metopolophio dirhodum*, *Myzodes persicae*, *Myzus ascalonicus*, *Myzus cerasi*, *Myzus persicae*, *Myzus varians*, *Nasonovia ribis-nigri*, *Nilaparvata*
- 5 *lugens*, *Pemphigus bursarius*, *Perkinsiella saccharicida*, *Phorodon humuli*, *Psilla mali*, *Psilla piri*, *Rhopalomyzus ascalonicus*, *Rhopalosiphum maidis*, *Rhopalosiphum padi*, *Rhopalosiphum insertum*, *Sappaphis mala*, *Sappaphis mali*, *Schizaphis graminum*, *Schizoneura lanuginosa*, *Sitobion avenae*, *Sogatella furcifera*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Toxoptera aurantiiand*, y *Viteus vitifolii*;
- 10
- termitas (Isoptera), p.ej. *Calotermes flavicollis*, *Leucotermes flavipes*, *Reticulitermes flavipes*, *Reticulitermes lucifugus* und *Termes natalensis*;
- ortópteros (Orthoptera), p.ej. *Acheta domestica*, *Blatta orientalis*, *Blattella germanica*,
- 15 *Forficula auricularia*, *Grillotalpa grillotalpa*, *Locusta migratoria*, *Melanoplus bivittatus*, *Melanoplus femur-rubrum*, *Melanoplus mexicanus*, *Melanoplus sanguinipes*, *Melanoplus spretus*, *Nomadacris septemfasciata*, *Periplaneta americana*, *Schistocerca americana*, *Schistocerca peregrina*, *Stauronotus maroccanus* y *Tachycines asynamorus*;
- 20 aracnoideos, tales como arácnidos (Acarina), p.ej. de la familia de *Argasidae*, *Ixodidae* y *Sarcoptidae*, tales como *Amblyomma americanum*, *Amblyomma variegatum*, *Argas persicus*, *Boophilus annulatus*, *Boophilus decoloratus*, *Boophilus miplanta de cultivos*, *Dermacentor silvarum*, *Hyalomma truncatum*, *Ixodes ricinus*, *Ixodes rubicundus*, *Ornithodoros moubata*, *Otobius megnini*, *Dermanyssus gallinae*, *Psoroptes ovis*, *Rhipicephalus appendiculatus*, *Rhipicephalus evertsi*, *Sarcoptes scabiei*, y *Eriophyidae* spp.,
- 25

PF56074

27

tales como *Aculus schlechtendali*, *Philocoptrata oleivora* y *Eriophyes sheldoni*; Tarso-
nemidae spp. tales como *Phytonemus pallidus* y *Polyphagotarsonemus latus*; Tenui-
palpidae spp. tales como *Brevipalpus phoenicis*; *Tetranychidae* spp., tales como *Te-*
tранychus cinnabarinus, *Tetranychus kanzawai*, *Tetranychus pacificus*, *Tetranychus*
5 *telarius* y *Tetranychus urticae*, *Panonychus ulmi*, *Panonychus citri*, y *oligonychus pra-*
tensis;

Siphonatera, p.ej. *Xenopsilla cheopsis*, *Ceratophyllus* spp.

- 10 Los compuestos de la fórmula I se usan preferentemente, para controlar pestes del
orden de los homópteros y tisanópteros.

Los compuestos de la fórmula I o las composiciones pesticidas que comprenden las
mismas pueden ser usados para proteger pltales en crecimiento y plantas de cultivo
15 frente al ataque por pestes animales, especialmente, insectos o acáridos, contactando
la planta/planta de cultivo con una cantidad pesticida efectiva de los compuestos de la
fórmula I. El término "planta de cultivo" se refiere tanto a plantas de cultivo en creci-
miento como también cosechadas.

- 20 El peste animal, especialmente, los insectos, acáridos, plantas y/o suleos o el agua en
que crece la planta pueden ser contactados con los presentes compuesto(s) I o com-
posicion(es) que contienen los mismos por cualquier método de aplicación conocido al
perito. El término "contactar" incluye tanto el contacto directo (aplicación de los com-
puestos/composiciones en forma directa sobre los pestes animales, especialmente, los
25 insectos y/o acáridos, y/o plantas, típicamente sobre las hojas, el tallo o los raíces de

la planta) y en forma indirecta (aplicación de los compuestos/composiciones sobre el locus del peste animal, especialmente, el insecto y/o acárido, y/o la planta).

Adicionalmente, pestes animales, especialmente, insectos o acáridos pueden ser controlados, contactando los pestes objetivo, su suministro de comida o su locus con una cantidad pesticida efectiva de compuestos de la fórmula I. Como tal, la aplicación puede ser realizada antes o después de la infección del locus, las plantas de cultivo en crecimiento, o las plantas de cultivo cosechadas por el peste.

10 "Locus" significa a habitat, sitio de incubación, planta, semillas, el suelo, área, material o medio ambiente donde un peste o parásito crece o puede crecer.

Cantidades efectivas adecuadas para ser usadas en el método de la invención pueden variar, dependiendo del respectivo compuesto de la fórmula I, del peste animal, del método de aplicación, de la época de aplicación, de las condiciones de la intemperie, del habitat del peste animal, especialmente, del habitat del insecto, o acárido, etc. Generalmente, para el tratamiento de plantas de cultivo, la cantidad de aplicación de los compuestos I y/o composiciones según la presente invención puede variar de aprox. 0.1 g hasta aprox. 4000 g por hectárea, preferentemente, de aprox. 25 g hasta aprox. 600 g por hectárea, más preferentemente, de aprox. 50 g hasta aprox. 500 g por hectárea. Para el tratamiento de semillas varía la cantidad de aplicación típica de aprox. 1 g hasta aprox. 500 g por kilogramo de semillas, preferentemente, de aprox. 2 g hasta aprox. 300 g por kilogramo de semillas, más preferentemente, de aprox. 10 g hasta aprox. 200 g por kilogramo de semillas. Cantidades de aplicación usuales para la protección de materiales varían, por ejemplo, de aprox. 0.001 g hasta aprox. 2000 g, pre-

ferentemente, de aprox. 0.005 g hasta aprox. 1000 g, of principio activo por metro cúbico de material tratado.

Para el uso según la presente invención, los compuestos I o las composiciones pesticidas que los comprenden pueden ser convertidos en las formulaciones usuales, por ejemplo soluciones, emulsiones microemulsiones suspensions, concentrado pulverizables, polvos, pastas y granulados. La forma de aplicación depende del fin respectivo, en todo caso debe estar asegurada una distribución fina y uniforme del compuesto según la invención.

10

La composición pesticida para combatir pestes animales, especialmente, insectos y/o acáridos contiene una cantidad suficiente de por lo menos un compuesto de la fórmula I o una sal útil en la agricultura de I y auxiliares habitualmente usados para la formulación de una composición pesticida.

15

Las formulaciones se preparan de manera conocida, por ejemplo, diluyendo el principio activo con disolventes y/o soportes, en caso de desearlo, usando emulsionantes y dispersantes. Como disolventes/sustancias auxiliares son apropiados, substancialmente, para este fin:

- 20 - agua, disolventes aromáticos (p.ej. productos Solvesso, xileno), parafinas (p.ej. fracciones de petróleo), alcoholes (p.ej. metanol, butanol, pentanol, alcohol bencílico), cetonas (p.ej. ciclohexanona, gama-butirolactona), pirrolidonas (NMP, NOP), acetatos (diacetato de glicol), glicoles, amidas de ácido dimetilgraso, ácidos grasos y ésteres grasos. Básicamente, se pueden usar también mezclas de
- 25 disolventes,

- sustancias soporte, tales como polvos de piedras naturales (p.ej. caolines, arcillas, talco, tiza) y polvos de piedra sintéticos (p.ej. ácido silícico altamente disperso, silicatos); emulsionantes, tales como emulsionantes no ionógenos y aniónicos (p.ej. éteres de polioxietileno-alcohol graso, sulfonatos de alquilo y sulfonatos de arilo) y dispersantes, tales como lejías residuales sulfíticas y metilcelulosa.

Tensoactivos apropiados son las sales de metal alcalino, alcalinotérreo y de amonio del ácido ligninosulfónico, ácido naftalinsulfónico, ácido fenolsulfónico, ácido dibutilnaftalinsulfónico, sulfonatos de alquilarilo, sulfatos de alquilo, sulfonato de alquilo, sulfatos de alcohol graso, ácidos grasos y glicoléteres de alcohol graso sulfatados, además, condensados de naftalina sulfonada y derivados de naftalina con formaldehído, condensados de naftalina o de ácido naftalinsulfónico con fenol y formaldehído, éter octilfenílico de polioxietileno, isooctilfenol etoxilado, octilfenol, nonilfenol, alquilfenil poliglicol éteres, tributilfenil-poliglicol éter, triestearilfenil-poliglicol éter, poliéter alcoholes de alquilarilo, condensados de alcohol y de alcohol graso/óxido de etileno, aceite de ricino etoxilado, éteres alquílicos de polioxietileno, polioxipropileno etoxilado, alcohol laurílico de poliglicoléter acetal, ésteres de sorbitol, lejías residuales lignino-sulfíticas y metilcelulosa.

Sustancias apropiadas para la preparación de soluciones, emulsiones, pastas o dispersiones de aceite directamente pulverizables son: fracciones de aceite mineral de punto de ebullición mediano hasta elevado, como p.ej. keroseno o aceite diesel, además, aceites de alquitrán de carbón, y aceites de origen vegetal o animal, hidrocarburos alifáticos, cíclicos y aromáticos, por ejemplo, tolueno, xileno, parafina, tetrahidro-

naftalina, naftalinas alquiladas y sus derivados, metanol, etanol, propanol, butanol, ciclohexanol, ciclohexanona, isoforona, disolventes fuertemente polares, por ejemplo, sulfóxido de dimetilo, N-metilpirrolidona y agua.

- 5 Polvos, agentes de pulverización y rociado pueden ser preparados mezclando o moliendo conjuntamente las sustancias activas con un soporte sólido.

- Los granulados (p.ej. granulados recubiertos, impregnados o homogéneos) se pueden preparar uniendo el principio activo con un soporte sólido. Ejemplos de cargas sólidas
- 10 son: tierras minerales, tales como silicagel, ácidos silícicos, geles silícicos, silicatos, talco, caolín, caliza, cal, bol, loess, arcilla, dolomita, tierra de diatomeas, sulfato de calcio y sulfato de magnesio, óxido de magnesio, plásticos molidos, así como abonos, tales como sulfato de amonio, fosfato de amonio, nitrato de amonio, ureas y productos vegetales, tales como harina de cereales, polvos de corteza, de madera y de cáscaras
- 15 de nueces, polvos de celulosa u otros soportes sólidos.

- Tales formulaciones o composiciones de la presente invención incluyen un compuesto de la fórmula I de la presente invención (o combinaciones del mismo) mezcladas con uno o más soportes inertes sólidos o líquidos, aceptables en la agricultura. Tales
- 20 composiciones contienen una cantidad pesticida efectiva de dicho compuesto o dichos compuestos, cuya cantidad puede variar, dependiendo el respectivo compuesto, del pesto objetivo y del método de aplicación.

Generalmente, las formulaciones contienen entre 0,01 y 95% en peso, preferentemente, entre 0,1 y 90% en peso del principio activo. Los principios activos se usan en una pureza de 90% a 100%, preferentemente, de 95% a 100% (según espectro de NMR).

5 Ejemplos de formulaciones son:

1. Productos para la dilución con agua. Para el tratamiento de semillas, tales productos pueden ser aplicados a las semillas en forma diluida o no diluida:

A) Concentrados solubles en agua (SL)

10

10 partes en peso de los principios activos son disueltos en agua o en un disolvente soluble en agua. Alternativamente, se pueden adicionar humectantes u otros auxiliares. El principio activo se disuelve cuando es diluido con agua.

15 B) Concentrados dispersables (DC)

20 partes en peso de los principios activos son disueltos en ciclohexanona adicionando un dispersante, por ejemplo, polivinilpirrolidona. Diluyendo con agua, se obtiene una dispersión.

20

C) Concentrados emulsionables (EC)

15 partes en peso de los principios activos son disueltos en xileno adicionando dodecibencenosulfonato de calcio y etoxilato de aceite de ricino (al 5% respectivamente).

PF56074

33

Diluyendo con agua, se obtiene una emulsión.

D) Emulsiones (EW, EO; ES)

40 partes en peso de los principios activos son disueltos en xileno adicionando dodecilbencenosulfonato de calcio y etoxilato de aceite de ricino (al 5% respectivamente).
5 Esta mezcla es introducida en agua por medio de un emulsionante (Ultraturrax) y transformada en una emulsión homogénea. Diluyendo con agua, se obtiene una emulsión.

10 E Suspensiones (SC, OD, FS)

En un molino de bolas se trituran 20 partes en peso de los principios activos adicionando un dispersante, humectante y agua o un disolvente orgánico, obteniéndose una suspensión fina de principio activo. Diluyendo con agua, se obtiene una suspensión estable del principio activo.

15

F Granulados dispersables en agua y granulados solubles en agua (WG, SG,)

50 partes en peso de los principios activos son molidos finamente, adicionando dispersantes y humectantes, y transformados en granulados dispersables en agua o solubles en agua mediante dispositivos técnicos (por ejemplo, extrusora, torre de pulverización, lecho fluidizado).
20 Diluyendo con agua, se obtiene una dispersión o solución estable del principio activo.

G Polvos dispersables en agua y polvos solubles en agua (WP, SP, SS, WS)

75 partes en peso de los principios activos son molidos en un molino de rotor-estator
25 adicionando dispersante, humectantes y gel de sílice. Diluyendo con agua, se obtiene

una dispersión o solución estable con el principio activo.

H Formulaciones de gel (GF) (solo para el tratamiento de semillas)

- 5 En un molino de bolas se muelen 20 partes en peso del/de los principio(s) activo(s) según la invención, 10 partes en peso de dispersante, parte en peso de gelificante y 70 partes en peso de agua o un disolvente orgánico en una suspensión fina. Cuando se diluye con agua se obtiene una suspensión estable con 20 % en peso de principio(s) activo(s).

10

2. Productos para la aplicación en forma no diluida. Para el tratamiento de semillas se pueden usar tales productos sobre las semillas en forma diluida:

I Polvos pulverizables (DP,DS)

- 15 5 partes en peso de los principios activos son molidos finamente y mezclados íntimamente con 95% de un caolín finamente dividido. Se obtiene un polvo pulverizable.

J Granulados (GR, FG, GG, MG)

- 0,5 partes en peso de los principios activos son molidos finamente y asociados con
20 95.5% de soporte. Métodos actuales son: extrusión, secado por pulverización y lecho fluidizado. Se obtienen granulados que pueden ser aplicados sin dilución.

K Soluciones de volumen ultrabajo (UL)

- 10 partes en peso de los principios activos son disueltos en un disolvente orgánico, por
25 ejemplo, xileno. Se obtiene un producto que puede ser aplicado sin dilución.

Los principios activos pueden ser usados como tales, en forma de sus formulaciones o las formas de aplicación preparadas a partir de las mismas, por ejemplo, como soluciones, polvos, suspensiones o dispersiones, emulsiones, dispersiones de aceite directamente pulverizables, pastas, polvos pulverizables, agente de rociado o de regado.

- 5 Las formas de aplicación dependen enteramente del fin de aplicación, pero en todo caso hay que asegurar una distribución lo más fina posible del los ingredientes activos según la invención.

- 10 Las formas de aplicación acuosas pueden ser preparadas a partir de concentrados de emulsión, pastas o polvos humectables (polvos pulverizables, dispersiones de aceite) adicionando agua. Para preparar emulsiones, pastas o dispersiones de aceite se pueden homogeneizar las sustancias como tales o disueltas en un aceite o disolvente en agua con la ayuda de un humectante, agente adherente, dispersante o emulsionante. Alternativamente, se pueden preparar concentrados compuestos de la sustancia activa, humectante, adherente, dispersante o emulsionante, en caso dado, disolvente o
15 aceite, y tales concentrados son apropiados para ser diluidos con agua.

- Las concentraciones en principio activo en las preparaciones listas para el uso pueden variar ampliamente. En general, varían de entre 0,0001 y 10%, preferentemente, entre
20 0,01 y 1%.

Los principios activos también pueden ser usados con éxito en el procedimiento de volumen ultrabajo (ULV), pudiéndose aplicar formulaciones con más del 95% en peso de principio activo, o aún el principio activo sin aditivos.

A los principios activos se pueden adicionar varios tipos de aceite, humectantes, adyuvantes, herbicidas, fungicidas, u otros pesticidas o bactericidas a los ingredientes activos, en caso dado, recién antes de la aplicación (mezcla de tanque). Estos agentes pueden ser mezclados con los agentes según la invención en una relación ponderal de

5 1:10 hasta 10:1.

Los compuestos de la fórmula I actúan tanto por contacto (por vía del el suelo, vidrio, pared, red de cama, alfombra, partes de planta o partes del animal), e ingestión (cebo o parte de planta).

10

FORMULACIONES ESPECÍFICAS

Para ser usados contra termitas, avispas, moscas, mosquitos, grillos, o cucarachas, los compuestos de la fórmula I se usan, preferentemente, en una composición de ce-

15 bo.

El cebo puede ser una preparación líquida, sólida o semisólida (p.ej. un gel). Cebos sólidos pueden confeccionarse en diferentes diseños y formas apropiadas para la respectiva aplicación, p.ej. granulados, bloques, barritas, discos. Cebos líquidos pueden

20 llenarse en diferentes recipientes para asegurar una aplicación apropiada, recipientes abiertos, dispositivos de pulverización, dispositivos de goteo o fuentes de evaporación. Geles pueden tener una matriz acuosa o oleica y pueden ser formulados de acuerdo con las necesidades en cuanto a pegajosidad, retención de humedad o características de envejecimiento.

25

El cebo usado en la composición es un producto, que es suficientemente atractivo para inducir a insectos, tales como hormigas, termitas, avispas, moscas, mosquitos, grillos, etc. o cucarachas a comerlo. La atractividad puede ser manipulada usando estimulantes de comida o feromonas sexuales. Estimulantes de comida se escogen, por ejemplo, pero no exclusivamente, de proteínas animales y/o vegetales (partes de carne, pescado o sangre, partes de insectos, yema de huevo), de grasas o aceites de origen animal y/o vegetal, o mono-, oligo- o poliorganosacáridos, especialmente, de sucrosa, lactosa, fructosa, dextrosa, glucosa, almidón, pectina o aún melasas o miel. Partes frescas o picadas de frutas, plantas de cultivo, plantas, insectos o partes específicas de los mismos también pueden servir de estimulantes de comida. Se sabe que las feromonas sexuales son más específicas según el insecto respectivo. Feromonas específicas se describen en la literatura y son conocidas al perito.

Formulaciones de compuestos de la fórmula I, tales como aerosoles (p.ej. en latas de esprays), esprays de aceite o esprays de bombeo son sumamente apropiados para el usuario no profesional para controlar pestes, tales como pulgas, moscas, garrapatas, mosquitos o cucarachas. Recetas de aerosol se componen, preferentemente, del principio activo, disolventes, tales como alcoholes inferiores (p.ej. metanol, etanol, propanol, butanol), cetonas (p.ej. acetona, metil etil cetona), hidrocarburos parafinicos (p.ej. kerosenos), que tienen un intervalo de ebullición de aproximadamente 50 a 250°C, dimetilformamida, N-metilpirrolidona, sulfóxido de dimetilo, hidrocarburos aromáticos, tales como tolueno, xileno, agua, además, auxiliares, tales como emulsionantes, tales como sorbitol monooleato, oleil etoxilato, que contienen 3-7 moles de óxido de etileno, etoxilato de alcohol graso, aceites de perfume, tales como aceites esenciales, ésteres de ácidos grasos medianos con alcoholes inferiores, compuestos de carbonilo aromá-

ticos, en caso dado, estabilizantes, tales como sodio benzoato, tensoactivos anfóteros, epóxidos inferiores, ortoformiato de trietilo y, de ser necesario, impelentes, tales como propano, butano, nitrógeno, aire comprimido, éter dimetílico, dióxido de carbono, óxido nitroso, o mezclas de estos gases.

5

Las formulaciones de esprays de aceite difieren de las recetas de aerosol, en que no se usan impelentes.

Los compuestos de la fórmula I y sus respectivas composiciones pueden ser usadas
10 también en serpentines para mosquitos y de fumigación, cartuchos de humo, platos de vaporizador, vaporizadores de largo plazo y también en papeles antipolilla, almohadillas antipolilla u otros sistemas de vaporización independientes del calor.

Métodos de controlar enfermedades infecciosas transmitidas por insectos (p.ej. mala-
15 ria, dengue y fiebre amarilla, filariasis linfática, y leishmaniasis) con compuestos de la fórmula I y sus respectivas composiciones también comprenden el tratamiento de superficies de cabañas y casas, pulverización del aire e impregnación de cortinas, tiendas de campaña, indumentaria, redes de cama, trampas para moscas tsetse, etc.

Composiciones insecticidas a ser aplicadas sobre fibras, telas, tricotados, no tejidos, a
20 materiales para redes o láminas y lonas comprenden, preferentemente, una mezcla que incluye el insecticida, opcionalmente, un repelente y por lo menos un aglutinante.

Repelentes apropiados son, por ejemplo, N,N-dietil-meta-toluamida (DEET), N,N-dietilfenilacetamida (DEPA), 1-(3-ciclohexan-1-il-carbonil)-2-metilpiperina, ácido (2-hidroximetilciclohexil)-acético lactona, 2-etil-1,3-hexandiol, indalona, metilneodecanamida (MNDA), un piretroide no uso para el control de insectos, p.ej. {(+/-)-3-alil-2-metil-
25

4-oxociclopent-2-(+)-enil-(+)-trans-crisantemato (Esbiothrin), un repelente derivado de o idénticos con extractos vegetales, tales como limoneno, eugenol, (+)-eucamalol (1), (-)-1-epi-eucamalol o extractos vegetales crudos de plantas, tales como *Eucalyptus maculata*, *Vitex rotundifolia*, *Cymbopogan martinii*, *Cymbopogan citratus* (lemon
5 grass), *Cymopogan nartdus* (citronella). Aglutinantes apropiados son seleccionados, por ejemplo, de polímeros y copolímeros de ésteres vinílicos de ácidos alifáticos (tales como tales como acetato de vinilo y versatato de vinilo), ésteres acrílicos y metacrílicos de alcoholes, tales como acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, y acrilato de metilo, hidrocarburos mono- y di-etilénicamente insaturados, tales como estireno y
10 dienos alifáticos, como p.ej. butadieno.

La impregnación de cortinas y redes de cama se realiza, generalmente, sumergiendo el material textil en una emulsión o dispersión del insecticida o pulverizando las redes.

15

TRATAMIENTO DE LAS SEMILLAS

Los compuestos de la fórmula I también son apropiados para el tratamiento de semillas. Formas de tratamiento de semillas convencionales incluyen, por ejemplo, concentrados fluidos, soluciones, polvos para el tratamiento seco, polvos dispersables en
20 agua para el tratamiento por medio de suspensiones, polvos solubles en agua y emulsiones. La aplicación sobre las semillas se lleva a cabo antes de la siembra, o bien directamente sobre las semillas o después de que estas estén pregerminadas.

Formulaciones para el tratamiento de semillas pueden comprender aglutinantes y, op-
25 cionalmente, colorantes.

Aglutinantes pueden mejorar la adhesión del material activo sobre las semillas después del tratamiento can. Aglutinantes apropiados son tensoactivos de copolímeros de bloques de óxido de etileno/óxido de propileno, pero también alcoholes polivinílicos, polivinilpirrolidonas, poliacrilatos, polimetacrilatos, polibutenos, poliisobutilenos, poliestireno, polietilenaminas, polietilenamidas, polietilenimines (Lupasol®, Polymin®), polí-
5 teres, poliuretanos, acetato de polivinilo, tilosa y copolímeros derivados de estos polí-
meros. Ejemplos de gelificantes es carrageen (Satiagel®).

Opcionalmente, se pueden incluir también colorantes en la formulación. Colorantes o
10 materias colorantes apropiados para el tratamiento de semillas son: Rhodamin B, C.I.
Pigment Red 112, C.I. Solvent Red 1, pigment blue 15:4, pigment blue 15:3, pigment
blue 15:2, pigment blue 15:1, pigment blue 80, pigment yellow 1, pigment yellow 13,
pigment red 112, pigment red 48:2, pigment red 48:1, pigment red 57:1, pigment red
53:1, pigment orange 43, pigment orange 34, pigment orange 5, pigment green 36,
15 pigment green 7, pigment white 6, pigment brown 25, basic violet 10, basic violet 49,
acid red 51, acid red 52, acid red 14, acid blue 9, acid yellow 23, basic red 10, basic
red 108.

Formulaciones convencionales para el tratamiento de semillas incluyen, por ejemplo,
20 concentrados fluidos FS, soluciones LS, polvos para el tratamiento seco DS, polvos
dispersables en agua para el tratamiento con suspensiones WS, polvos solubles en
agua SS y emulsiones ES y EC. La aplicación sobre las semillas se realiza antes de la
siembra, o bien directamente sobre las semillas o después de que éstas estén preger-
minadas.

En una modalidad preferida se usa una formulación FS. Típicamente, una formulación FS puede contener 1-800 g/l de ingrediente activo, 1-200 g/l de tensoactivo, 0 a 200 g/l de anticongelante, 0 a 400 g/l de aglutinante, 0 a 15 g/l de un pigmento y hasta 1 litro de un disolvente, preferentemente, agua.

5

Para el tratamiento de semillas, las respectivas formulaciones pueden ser 2-10 veces diluidas, dando concentraciones en las preparaciones listas para el uso de 0,01 a 60% en peso principio activo en peso, preferentemente, 0,1 a 40% en peso.

- 10 Las cantidades de aplicación pueden variar según las respectivas plantas de cultivo. En el tratamiento de semillas, las cantidades de aplicación de los compuestos de la fórmula I varían, generalmente, de 0.1 g a 10 kg de compuestos de la fórmula I por 100 kg de semillas, preferentemente, 0.25 kg de compuestos de la fórmula I por 100 kg de semillas. Generalmente, son apropiadas cantidades de 1 g a 5 kg de compuestos de la fórmula I por 100 kg de semillas, más preferentemente, de 1 g a 2.5 kg por 100 kg de semillas. Para plantas de cultivo específicas, como p.ej. lechuga, las cantidades pueden ser más altas.

- 20 Para el control de plagas, se puede aplicar el compuesto de la fórmula I o la composición que lo comprende por pulverización o empolvado de las semillas o el suelo (y con ello las semillas) después de la siembra, pero se prefiere tratar las semillas antes de la siembra.

- 25 Otro objeto de la presente invención es un método para tratar las semillas en la sembradora en líneas con una formulación de granulado, que contiene el ingrediente activo

PF56074

42

o una composición que los comprende, opcionalmente, con uno o más soportes sólidos o líquidos, aceptables en la agricultura, y/o, opcionalmente, con uno o más tensioactivos aceptables en la agricultura. Este método se aplica, ventajosamente en camas de siembra de cereales, maíz, algodón y girasoles.

5

Para cereales y maíz oscilan las cantidades de los compuestos de la fórmula I entre 50 y 1000 g/ha.

La invención se refiere también a semillas y, especialmente, las verdaderas semillas, que comprenden, a saber, que están recubiertas con y/o que contienen un compuesto de la fórmula I o una composición que lo comprende. El término "recubierto con y/o que contiene" significa, generalmente, que el ingrediente activo se encuentra, mayormente en la superficie del producto de propagación en el momento de la aplicación, aunque una parte mayor o menor del ingrediente puede penetrar en el producto de propagación, dependiendo del método de aplicación. Cuando dicho producto de propagación es (re)plantado, entonces puede absorber el ingrediente activo.

20

Las semillas comprenden las mezclas según la invención en cantidades de 0.1 g a 100 kg por 100 kg de semillas.

COMPONENTES DE MEZCLA

Las composiciones a ser usadas según la presente invención pueden contener también otros ingredientes activos, por ejemplo, otros pesticidas, insecticidas, herbicidas, fungicidas, otros pesticidas o bactericidas, fertilizantes, tales como amonio

25

nitrate, urea, potassium, and superphosphate, phytotoxic agents and growth regulators, safeners and nematocides. These additional ingredients can be used sequentially or in combination with the compositions described above, in case given, they can also be added immediately before use (tank mix).

- 5 For example, the plant(s) can be sprayed with a composition of the present invention before or after having been treated with active ingredients.

The following list of pesticides, which can be used in combination with the compounds of formula I is illustrative of the possible combinations, but should not be understood as limiting:

- Organophosphates: Acephate, Azinphos-methyl, Chlorpyrifos, Chlorfenvinphos, Diazinon, Dichlorvos, Dicrotophos, Dimethoate, Disulfoton, Ethion, Fenitrothion, Fenthion, Isoxathion, Malathion, Methamidophos, Methidathion, Methyl-Parathion, Mevinphos, 15 Monocrotophos, Oxydemeton-methyl, Paraoxon, Parathion, Phenthoate, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phorate, Phoxim, Pirimiphos-methyl, Profenofos, Prothiofos, Sulprophos, Triazophos, Trichlorfon;

- Carbamates: Alanycarb, Benfuracarb, Carbaryl, Carbosulfan, Fenoxycarb, Furathio- 20 carb, Indoxacarb, Methiocarb, Methomyl, Oxamyl, Pirimicarb, Propoxur, Thiodicarb, Triazamate;

Piretroids: Bifenthrin, Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Esfenvalerate, Ethofenprox, Fenpropathrin, Fenvalerate, Cyhalothrin, Lambda-Cyhalothrin, Permethrin, Sila-

fluofen, Tau-Fluvalinate, Tefluthrin, Tralomethrin, Zeta-Cypermethrin;

- Reguladores del crecimiento artrópodos: a) inhibidores de la síntesis de quitina: benzilureas: Chlorfluazuron, Diflubenzuron, Flucicloxuron, Flufenoxuron, Hexaflumuron,
- 5 Lufenuron, Novaluron, Teflubenzuron, Triflumuron; Buprofezin, Diofenolan, Hexythiazox, Etoxazole, Clofentazine; b) antagonistas de ecdysone: Halofenozide, Metoxifenozide, Tebufenozide; c) juvenoides: Piriproxifen, Metoprene, Fenoxicarb; d) inhibidores de la biosíntesis lípida: Spirodiclofen;
- 10 Varios: Abamectin, Acequinocilo, Amitraz, Azadirachtin, Bifenazato, Cartap, Chlorfenapir, Chlordimeform, Cyromazine, Diafenthiuron, Dinetofuran, Diofenolan, Enamectin, Endosulfan, Etiprole, Fenazaquin, Fipronilo, Formetanato, Formetanate clorhidrato, Hydrametilnon, Imidacloprid, Indoxacarb, 4-{{(-(2Z)-2-({[4-(trifluorometoxi)anilino]carbonil}hidrazono)-2-[3-(trifluorometil)-fenil]etil} benzonitrilo), Nitenpi-
- 15 ram, Pymetrozine, Piridaben, Piridalilo, Spinosad, Spirodiclofen, Spiromesifen, azufre, Tebufenpirad, Thiametoxam y Tiocyclam.

Fungicidas apropiados son seleccionados del grupo, que comprende:

- 20 - acilalanines, tales como benalaxilo, metalaxilo, ofurace, oxadixilo,
- derivados de amina, tales como aldimorf, dodina, dodemorf, fenpropimorf, fenpropidina, guazatina, iminoctadina, espiroxamina, tridemorf
- anilinopirimidines, tales como pirimetanilo, mepanipirim o cirodinilo,
- antibióticos, tales como cicloheximida, griseofulvina, kasugamicina, natamicina,
- 25 polioxina o estreptomicina,

- azoles, tales como bitertanol, bromoconazol, cyproconazol, difenoconazol, dinitroconazol, epoxiconazol, fenbuconazol, fluquiconazol, flusilazol, hexaconazol, imazalilo, metconazol, miclobutanilo, penconazol, propiconazol, procloraz, pro-
tioconazol, tebuconazol, triadimefona, triadimenol, triflumizol, triticonazol, flutria-
5 fol,
- dicarboximides, tales como iprodiona, miclozolina, procimidona, vinclozolina,
- ditiocarbamatos, tales como ferbam, nabam, maneb, mancozeb, metam, meti-
ram, propineb, polycarbamato, tiram, ziram, zineb,
- compuestos heterocíclicos, tales como anilazina, benomilo, boscalida, carben-
10 dazim, carboxina, oxicarboxina, ciazofamida, dazomet, ditianon, famoxadona, fenamidona, fenarimol, fuberidazol, flutolanilo, furametpir, isoprothiolano, mepronilo, nuarimol, probenazol, proquinazida, pirifenox, piroquilona, quinoxifeno, siltio-
fam, tiabendazol, tifulzamida, tiofanato-metilo, tiadinilo, triciclazol, triforina,
- fungicidas de cobre, tales como mezcla de Burdeos, acetato de cobre, oxiclورو
15 de cobre, sulfato de cobre básico,
- derivados de nitrofenilo, tales como binapacril, dinocap, dinobutona, nitroftali-
sopropilo
- fenilpirroles, tales como fenpiclonilo o fludioxonilo,
- azufre,
- 20 - otros fungicidas, tales como acibenzolar-S-metilo, bentiavalicarb, carpropamida, clorotalonilo, ciflufenamid, cimoxanilo, dazomet, diclomezina, diclocimet, dieto-
fencarb, edifenfos, etaboxam, fenhexamida, fentina-acetato, fenoxanilo, ferimzo-
na, fluazinam, fosetilo, fosetilo-aluminio, iprovalicarb, hexaclorobenceno, metra-
fenona, pencicurona, propamocarb, ftalida, toloclofos-metilo, quintozeno, zoxa-
25 mida

- estrobilurinas, tales como azoxistrobina, dimoxistrobina, fluoxastrobina, kresoxim-metilo, metominostrobin, orisastrobina, picoxistrobina o trifloxistrobina,
- derivados de ácido sulfénico, tales como captan, diclofluanida, folpet, tolifluanida,
- 5 - amidas de ácido cinámico y análogos, tales como dimetomorf, flumetover o flumorf.

MÉTODOS DE APLICACIÓN

- 10 Los insectos pueden ser controlados contactando el parásito/peste objetivo, su suministro de comida, habitat, sitio de incubación o sus locus con una cantidad efectiva pesticida de compuestos de o composiciones de la fórmula I.

- "Locus" significa a habitat, sitio de incubación, planta, semillas, el suelo, área, material
- 15 o medio ambiente donde un pest o parásito crece o puede crecer.

- Generalmente, "cantidad efectiva pesticida" significa la cantidad en ingrediente activo necesario para alcanzar un efecto notable sobre el crecimiento, inclusive efectos de necrosis, muerte, retardación, prevención y eliminación, destrucción o la reducción de
- 20 la presencia y actividad del organismo objetivo. La cantidad pesticida efectiva puede variar para los diferentes compuestos/composiciones usadas en la invención. Una cantidad pesticida efectiva de las composiciones también varía según las condiciones prevalentes, como p.ej el efecto y la duración del efecto pesticida deseados, el tiempo, las especies objetivo, el locus, la forma de aplicación, etc.

Los compuestos de la fórmula I y sus composiciones pueden ser usados para la protección de materiales de materia, tales como árboles, estacadas, coches dormitorio, etc. y edificios, tales como casas, excusados exteriores, fábricas, but también materiales de construcción, muebles, cueros, fibras, artículos de vinilo, cables eléctricos y cables etc. frente a hormigas y/o termitas, y para el control de hormigas y termitas, que causan daño en plantas de cultivo o seres humanos (p.ej. cuando los pestes invaden la casa y las localidades públicas). Los compuestos de la fórmula I se aplican no solamente sobre el área de superficie alrededor o en el suelo debajo de materiales de materia para su protección, sino también pueden ser aplicados sobre los artículos de madera, como p.ej superficies del subsuelo de hormigón, columnas de nichos, barras, madera contrachapeada, muebles, etc., artículos de madera, tales como tableros de virutas, semichapas, etc. y artículos de vinilo, tales como cables eléctricos recubiertos, láminas de vinilo, materiales termoaislantes, tales como espumas de estireno, etc. Cuando se aplican contra hormigas que causan daño a plantas de cultivo o seres humanos, el agente de control de hormiga de la presente invención se aplica sobre las plantas de cultivo o el suelo alrededor de las mismas, o se aplica directamente sobre el nido de las hormigas o similares.

Los compuestos de la invención también pueden ser aplicados para la prevención en lugares, donde se cuenta con la presencia de los pestes.

Los compuestos de la fórmula I también pueden ser usados para la protección de plantas en crecimiento frente al ataque o la infestación por los pestes, contactando la plana con una cantidad pesticida efectiva de los compuestos de la fórmula I. En este sentido, "contactar" incluye tanto el contacto directo (aplicando los compuestos/composiciones

directamente sobre los pestes y/o plantas – típicamente, sobre las hojas, el tallo o los raíces de la planta) como también el contacto indirecto (aplicando los compuestos/composiciones sobre el locus de los pestes y/o plantas).

5

CANTIDADES DE APLICACIÓN

En el tratamiento del suelo o la aplicación sobre los lugares donde viven los pestes o su nido oscila la cantidad de ingrediente activo de 0.0001 a 500 g por 100 m², preferentemente, de 0.001 a 20 g por 100 m².

10

Cantidades de aplicación usuales en la protección de materiales varían, por ejemplo, de 0.01 g a 1000 g de principio activo por m² de material tratado, preferentemente, de 0.1 g a 50 g por m².

15 Composiciones insecticidas a ser usadas en la impregnación de materiales contienen, típicamente, de 0.001 a 95% en peso, preferentemente, de 0.1 a 45% en peso, y más preferentemente, de 1 a 25% en peso de por lo menos un repelente y / o insecticida.

En composiciones de cebo asciende el contenido en ingrediente activo típico a 0.001% en peso hasta 15% en peso, preferentemente, a 0.001% en peso hasta 5% en peso de principio activo.

En composiciones de espray asciende el contenido en ingrediente activo a 0.001 hasta 80% en peso, preferentemente, a 0.01 hasta 50% en peso y más preferentemente, a 0.01 hasta 15% en peso.

25

Para el tratamiento de plantas de cultivo varía la cantidad de aplicación en ingrediente activo de la presente invención de 0.1 g a 4000 g por hectárea, preferentemente, de 25 g a 600 g por hectárea, más preferentemente, de 50 g a 500 g por hectárea.

- 5 En el tratamiento de semillas varían las cantidades de aplicación de la mezcla, generalmente, de 0,1 g a 10 kg por 100 kg de semillas, preferentemente, de 1 g a 5 kg por 100 kg de semillas sobre todo, de 1 g a 200 g por 100 kg de semillas.
- 10 La presente invención es ilustrada en más detalle en los siguientes ejemplos.

I. Ejemplos de síntesis

Ejemplo 1: N,N-Dimetil-2-ciano-3-difluorometoxifenilsulfonamida (Compuesto No. 1)

15

Ruta de síntesis 1

1.1: 2-Metil-1-nitro-3-propilsulfanilbenceno:

20

400 g (2.63 mol) de 2-metil-3-nitroanilina, 655 g (4.35 mol) de disulfuro de dipropilo, 30 g (0.47 mol) de polvo de cobre se suspendieron en 1000 ml de cloroformo y se calentaron a 70 hasta 75°C. Enconces se agregaron en gotas en el curso de 70 min 339 g (3.28 mol) de nitrito de n-butilo. La mezcla se agitó a 75 hasta 80°C durante 4 h.

- 25 La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y entonces se lavó tres veces

con 1000 ml de ácido clorhídrico diluido, dos veces con solución acuosa de hidróxido de sodio al 20% y una vez con solución saturada de cloruro de sodio. Después de haber secado sobre sulfato de magnesio, se destiló el disolvente bajo vacío. Se obtuvo un aceite oscuro, que se purificó por destilación a vacío (p.e. 127°C/1.2 mbar). Rendimiento: 267 g (48% de la teoría) del producto deseado.

^1H NMR (en CDCl_3): δ = 1.05 ppm (t, 3H, Me alif.), 1.7 ppm (m, 2H, CH_2 alif.), 2.9 ppm (t, 2H, S CH_2), 7.3 ppm (m, 1H, H arom.), 7.45 ppm (d, 1H, H arom.), 7.5 ppm (d, 1H, H arom.).

10

1.2: 2-Hidroxi-6-propilsulfanilbenzonitrilo:

30 g (0.14 mol) de 2-metil-1-nitro-3-propilsulfanilbenceno, 18.9 g (0.18 mol) de n-butil nitrite se disolvieron en 120 ml de dimetilformamida y se enfriaron a $(-20)^\circ\text{C}$. Entonces se adicionó en gotas una solución de t-butoxido de potasio en 120 ml de DMF en el curso de 25 min. Después de haber agitado la mezcla de reacción a $(-25)^\circ\text{C}$ durante una hora, se introdujo bajo agitación en una a mezcla de hielo y 150 ml de ácido clorhídrico concentrado. Se calentó la mezcla a temperatura ambiente y se filtró el sólido resultante por succión y se lavó varias veces con agua y una vez con ciclohexano. El sólido se purificó agitándolo con una reducida cantidad de cloruro metilénico.

Rendimiento: 12.4 g (46% de la teoría) del producto deseado.

^1H NMR (en CDCl_3): δ = 1.05 ppm (t, 3H, Me alif.), 1.7 ppm (m, 2H, CH_2 alif.), 3.0 ppm (t, 2H, S CH_2), 6.8 ppm (d, 1H, H arom.), 6.9 ppm (d, 1H, H arom.), 7.35 ppm (m, 1H, H arom.).

25

1.3: 2-Difluorometoxi-6-propilsulfanilbenzonitrilo

10.8 g (56 mmol) de 2-hidroxi-6-propilsulfanilbenzonitrilo se disolvieron en 120 ml de dimetilformamida y se agregaron 15.5 g (0.11 mol) de carbonato de potasio anhidro.

- 5 Entonces, a temperatura ambiente, se introdujeron 8.2 g de bromodifluorometano y se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante 5 horas. Luego se agregaron 15.5 g (0.11 mol) de carbonato de potasio anhidro y 7.2 g de bromodifluorometano y se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante la noche. La mezcla de reacción se elaboró ulteriormente vertiéndola en agua y extrayéndola dos veces con éter metil-terc.-butílico.
- 10 La fase orgánica se separó, se lavó varias veces con agua y se concentró. El sólido se secó bajo vacío a 50°C. Rendimiento: 12.3 g de un residuo oleico.

Ruta de síntesis 2

15

1.5: 2-Fluoro-6-metoxibenzonitrilo (en analogía a WO 99/14187):

640.5 g (4.6 mol) de difluorobenzonitrilo se disolvieron en 3.5 l de metanol y luego se enfriaron a 0-5°C. A esta temperatura se agregaron en gotas 828.8 g de solución de metóxido de sodio al 30%, y se agitó la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante la noche. Luego se agregó la mezcla de reacción a 20 l de agua y se filtró el precipitado por succión y se lavó dos veces con agua y dos veces con heptano. El sólido se secó bajo vacío a 50°C. Rendimiento: 740 g (99% de la teoría) de un sólido blanco de una pureza >95% según cromatografía de gas.

20

^1H NMR (en CDCl_3): δ = 3.95 ppm (s, 3H, O-CH₃), 6.85 ppm (m, 2H, H arom.), 7.5 ppm (q, 1H, H arom.).

5 1.6: 2-Fluoro-6-hidroxibenzonitrilo (en analogía a WO 99/14187):

151 g (1 mol) de 2-fluoro-6-metoxibenzonitrilo y 346.5 g (3 mol) de piridinio clorhidrato se introdujeron en un frasco de 2 l y se calentaron lentamente a 190°C bajo una atmósfera de gas protector y entonces se agitó a esta temperatura durante 5 h. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente agitando lentamente durante la noche. Entonces se agregaron 1000 ml de agua y se calentó la mezcla a 80°C. Después de haber adicionado 1000 ml de éter metil-terc.-butílico se separaron las fases y se reextrajo la fase acuosa dos veces con 500 ml de éter metil-terc.-butílico. Las fases de éter metil-terc.-butílico combinadas se lavaron una vez con 800 ml de solución acuosa de hidróxido sódico al 10% y una vez con 400 ml de agua. Las dos fases acuosas se combinaron, se regularon a pH 2 con ácido clorhídrico concentrado y se lavaron tres veces con 500 ml de coloruro metilénico. Entonces se lavaron las fases orgánicas combinadas una vez con solución de ácido clorhídrico al 10%. La fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio. Finalmente, se destiló el disolvente bajo vacío. Rendimiento: 120 g (87% de la teoría) del producto deseado de una pureza de >99% según GC.

^1H NMR (en D₆ sulfóxido de dimetilo): δ = 6.85 ppm (m, 2H, H arom.), 7.55 ppm (q, 1H, H arom.), 11.7 ppm (s, 1H, OH).

1.7: 2-Difluorometoxi-6-fluorobenzonitrilo:

150 g (1.1 mol) de 2-fluoro-6-hidroxibenzonitrilo se introdujeron en 2000 ml de éter dietílico de etilenglicol. Luego se agregaron en gotas 262.8 g (3.3 mol) de NaOH concentrado. La mezcla de reacción se calentó a 65°C y se introdujeron 95 g (1.1 mol) de clorodifluorometano. La mezcla se agitó a 65°C durante una hora y a temperatura ambiente durante la noche. Entonces se introdujo la mezcla de reacción bajo agitación en 3 l de agua, y se extrajo tres veces repetidos con, en total, 800 ml de éter metil-terc.-butílico. Las fases orgánicas combinadas se lavaron dos veces con 500 ml de agua, una vez con 250 ml de solución de cloruro de sodio y se secaron sobre sulfato de sodio. Finalmente, se destiló el disolvente bajo vacío. Rendimiento: 211 g (99% de la teoría) del producto deseado con una pureza de 97% según GC.

¹H NMR (en CDCl₃): δ = 6.5-6.9 ppm (t, 1H, OCF₂H), 7.15 ppm (m, 2H, H arom.), 7.65 ppm (m, 1H, H arom.).

15

1.8: 2-Difluorometoxi-6-propilsulfanilbenzonitrilo

180 g (0.96 mol) de 2-difluorometoxi-6-fluorobenzonitrilo se introdujeron en 1.5 l de dimetilformamida a temperatura ambiente. Se agregaron 73.2 g (0.96 mol) de propanotiol en gotas y después de haber enfriado a 0°C, se agregaron en gotas 70 g (1.25 mol) de pellets de hidróxido de potasio disueltos en 600 ml de agua a 0°C. La mezcla se agitó una hora y entonces se calentó a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se introdujo bajo agitación en 3.5 l de agua helada y se extrajo tres veces con 500 ml de éter metil-terc.-butílico. Las fases orgánicas combinadas se lavaron dos

25

veces con 500 ml de ácido clorhídrico 1N y se secaron sobre sulfato de sodio. Luego se destiló el disolvente bajo vacío. El aceite obtenido se destiló bajo vacío (p.e.: 180-185°C/0.5 mbar). Rendimiento: 76% de la teoría.

¹H NMR (en CDCl₃): δ = 1.1 ppm (t, 3H, CH₃), 1.75 ppm (m, 2H, CH₂CH₃), 3.0 ppm (t, 2H, SCH₂), 6.5-6.85 ppm (t, 1H, OCF₂H), 7.05 ppm (d, 1H, H arom.), 7.2 ppm (d, 1H, H arom.), 7.5 ppm (t, 1H, H arom.).

1.9: Cloruro de 2-ciano-3-difluorometoxifenilsulfonilo

10

Una mezcla de 100 ml de clorobenceno y 20 ml de agua se enfrió a 10°C y se presaturó con gas de cloro. Se agregó en gotas una solución de 20 g (0.08 mol) de 2-difluorometoxi-6-propilsulfanilbenzonitrilo en 200 ml de clorobenceno, haciendo pasar cloro a través de la solución. Después de haber agitado durante 2 horas la conversión era completa. La mezcla se enfrió a 0-5°C, se secó sobre sulfato de sodio y se evaporó. El residuo oleico (27.8 g) contenía productos secundarios generados por el clorobenceno, pero se usó sin purificación ulterior para la siguiente etapa. De ser necesario, se hubiera podido purificarlo por cromatografía de columna usando ciclohexano y tolueno como eluyentes.

20 ¹H NMR (en CDCl₃): δ [ppm] = 6.80 (t, 1H), 7.79 (d, 1H), 7.89 (t, 1H), 8.10 (d, 1H).

1.10. N,N-Dimetil-2-ciano-3-difluorometoxifenilsulfonamida

A una solución de 0.65 g (2.4 mmol) de cloruro de 2-ciano-3-difluorometoxifenil-

25 sulfonilo purificado cloruro en 20 ml de tetrahidrofurano se agregó una solución de 274

mg (2.4 mmol) de dimetilamina y 510 mg de carbonato de sodio en 15 ml de agua a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 5 minutos antes de agregar agua. La fase acuosa se acidificó a pH = 1 usando ácido clorhídrico (solución acuosa al 10% en peso). La fase acuosa se extrajo tres veces
5 con diclorometano. Los extractos orgánicos reunidos se secaron sobre sulfato de sodio y se filtraron. El filtrado se concentró bajo vacío y el residuo resultante se trituro con éter metil-terc.-butílico. Rendimiento: 0.53 g (79% de la teoría) del compuesto indicado en el título, que contiene un punto de fusión de 100-102°C.

10

Ejemplo 2: N,N-Dimetil-2-ciano-3-metoxifenilsulfonamida (Compuesto No. 2)

2.1: 2-Amino-6-metoxibenzonitrilo

15 Se preparó una solución de 70 g (0.5 mol) de 2-amino-6-fluorobenzonitrilo (preparada, p.ej. según la US 4,504,660) en 250 ml de N,N-dimetilformamida y se agregó en gotas una solución de 30.6 g (0.55 mol) de metóxido de sodio en 70 ml de metanol a temperatura ambiente, bajo agitación. Entonces se calentó la mezcla bajo reflujo durante 5 horas bajo agitación. Mediante TLC se controló si la reacción estaba completa. Se
20 agregaron otros 25 g de metóxido de sodio en 35 ml de metanol y se calentó la mezcla a reflujo durante otras 4 horas bajo agitación. La mezcla de reacción se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se trituro con agua, se filtró por succión y los sólidos obtenidos se disolvieron en acetato de etilo. La solución resultante se concentró bajo vacío. El residuo obtenido se trituro con éter de petróleo y se filtró por succión.

Rendimiento: 48 g (63% de la teoría) de un sólido parduzco con un punto de fusión de 143-146°C.

2.2: Cloruro de 2-ciano-3-metoxifenilsulfonilo

5

10 g de ácido clorhídrico concentrado se agregaron lentamente bajo agitación a temperatura ambiente a una solución de 4.0 g (27 mmol) de 2-amino-6-metoxibenzonitrilo en 32 ml de ácido acético glacial. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 10 minutos. Entonces se agregó una solución de 1.9 g (27.3 mmol) de nitrito de sodio en 5 ml de agua a 5-10°C y se agitó la mezcla de reacción a 0°C durante 1 hora para obtener la sal de diazonio. En un frasco separado se preparó a temperatura ambiente una solución saturada de dióxido de azufre en 68 ml de ácido acético glacial y se agregó una solución de 1.7 g de cloruro de cobre(II) en 4 ml de agua. La mezcla de reacción de sal de diazonio salt preparada previamente se agregó rápidamente a la solución de sal de cobre. La mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante otras 2.5 horas. Entonces se vertió la mezcla de reacción en agua helada. La capa acuosa se extrajo tres veces con diclorometano. Los extractos orgánicos combinados se secaron sobre un agente de secado y se filtraron por succión. El filtrado se concentró bajo vacío. Rendimiento: 5.3 g (85% de la teoría) del compuesto indicado en el título con un punto de fusión de 96-99°C.

20

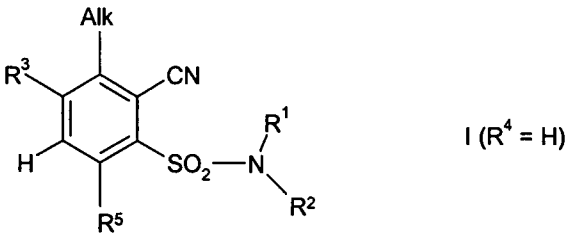
2.3: N,N-Dimetil-2-ciano-3-metoxifenilsulfonamida

Una solución de 1.25 g (5.4 mmol) de cloruro de 2-ciano-3-metoxifenilsulfonilo en 30 ml de tetrahidrofurano se agregó a una solución de 960 mg (12 mmol) de una solución

25

- acuosa de metilamina (40% en peso) en 20 ml de tetrahidrofurano a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos antes de adicionar agua. La fase acuosa se acidificó a pH = 3 usando ácido clorhídrico (solución acuosa al 10% en peso). La fase acuosa se extrajo, entonces, tres veces con
- 5 diclorometano. Los extractos orgánicos combinados se secaron sobre sulfato de sodio y se filtraron. El filtrado se concentró bajo vacío y el residuo resultante se trituró con éter metil-terc.-butílico. Rendimiento: 0.28 g (23% de la teoría) del compuesto indicado en el título con un punto de fusión de 121-128°C.
- 10 Los compuestos Nos. 3 a 9 alistados en la siguiente Tabla 1 se prepararon análogamente.

Tabla 1:



Ejem- plo	R ¹	R ²	Alk	R ³	R ⁵	p.f. [°C]*/ ¹ H-NMR** LC/MS***
No. 3	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	OCH ₃	H	H	77-83
No. 4	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂	OCH ₃	H	H	60-73
No. 5	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	Br	H	75-80
No. 6	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	NO ₂	aceite
No. 7	CH ₃	C ₂ H ₅	OCHF ₂	H	H	aceite
No. 8	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	NH ₂	aceite
No. 9	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	OCHF ₂	H	H	aceite
No. 10	CH ₃	CH ₃	OC ₂ H ₅	H	H	86-94
No. 11	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	H	H	aceite
No. 12	CH ₃	CH ₃	OCH(CH ₃) ₂	H	H	aceite

Ejem- plo	R ¹	R ²	Alk	R ³	R ⁵	p.f. [°C]*/ ¹ H-NMR** LC/MS***
No. 13	CH ₃	CH ₃	OCH ₂ CHClCH ₂ Cl	H	H	aceite
No. 14	CH ₃	CH ₃	OCF ₂ -Cl	H	H	83-85
No. 15	CH ₃	CH ₃	OCF ₃	H	H	95-98
No. 16	CH ₃	C ₂ H ₅	OCF ₃	H	H	aceite
No. 17	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	OCF ₃	H	H	aceite
No. 18	CH ₃	C ₂ H ₅	OCF ₂ Cl	H	H	aceite
No. 19	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	OCF ₂ Cl	H	H	aceite
No. 20	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	CH ₃	89-93
No. 21	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	C ₂ H ₅	138-140
No. 22	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	CH ₃ OCO	134-138
No. 23	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	Cl	LC/MS***
No. 24	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	H	¹ H-NMR**
No. 25	CH ₃	C ₂ H ₅	OCF ₂ -CHFCI	H	H	¹ H-NMR
No. 26	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	F	123-125
No. 27	CH ₃	C ₂ H ₅	OCH ₃	H	F	¹ H-NMR**
No. 28	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	OCH ₃	H	F	¹ H-NMR**
No. 29	CH ₃	CH ₂ C≡CH	OCH ₃	H	F	¹ H-NMR**
No. 30	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	¹ H-NMR**
No. 31	CH ₃	CH ₃	OCHF ₂	H	F	102-105
No. 32	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	Cl	Br	93-98
No. 33	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	F	H	¹ H-NMR**

*p.f. = punto de fusión

***¹H-NMR ver la Tabla 2

**LC/MS ver la Tabla 2

Tabla 2: ¹H-NMR o LC/MS

5

No. 23	LC/MS R _T = 2,59 min, [M+H] ⁺ 275/277
No. 24	¹ H-NMR [CDCl ₃]: δ in ppm: 2.40 (3H, s), 2.90 (6H, s), 4.01 (3H, s) 7.55 (1H, d), 7.70 (1H,d)
No. 25	¹ H-NMR [CDCl ₃]: δ in ppm: 1.20 (3H, t), 2.94 (3H, s), 3.35 (2H, q), 6.43 (1H, m), 7.67 (1H, d), 7.80 (1H,t), 8.01 (1H, d)
No. 27	¹ H-NMR [CDCl ₃]: δ in ppm: 1.18 (3H, t), 2.95 (3H, s), 3.36 (2H, q), 3.99 (3H, s), 7.20 (1H, m), 7.42 (1H,t)
No. 28	¹ H-NMR [CDCl ₃]: δ in ppm: 1.05 (3H, d), 2.89 (3H, s), 3.99 (3H, s), 4.32 (1H, m), 7.15 (1H, m), 7.40 (1H,t)
No. 29	¹ H-NMR [CDCl ₃]: δ in ppm: 2.11 (1H, m), 3.02 (3H, s), 4.00 (3H, s), 4.20

	(2H, s), 7.19 (1H, m), 7.41 (1H,t)
No. 30	¹ H-NMR [CDCl ₃]: δ in ppm: 2.85 (6H, s), 4.00 (3H, s), 4.06 (3H, s), 7.16 (1H, d), 7.72 (1H,d)
No. 33	¹ H-NMR [CDCl ₃]: δ in ppm: 2.90 (6H, s), 4.19 (3H, s), 7.41 (1H, t), 7.70 (1H,m)

II. Ejemplos de la acción contra pestes animales

- 5 La acción de los compuestos de la fórmula I contra pestes se demostró mediante los siguientes.

Evaluación nematocida

- 10 Los compuestos de ensayo se prepararon y formularon como formulaciones acuosas usando acetona. Las formulaciones se examinaron usando anguílulas de las raíces (2° instar) y heterodera de la soja (2° instar) como especies objetivo.

Procedimiento de ensayo para las anguílulas de las raíces (*Meloidogyne incognita*):

- 15 Plantas de tomate (var. Bonny Best) se cultivaron en el invernadero en tinas de plástico (4 a 6 plantas por tina). Las plantas y el suelo (una mezcla 50:50 de arena y arcilla arenosa "New Egypt") se infestaron con M. incognita J2 (para establecer una colonia interna se compraron nemátodos M. incognita J2 inicialmente de la Universidad de
- 20 Auburn). Las plantas se mantuvieron cortadas y se usaron según necesidad. Las plantas de tomate se mantuvieron en el cilindro conteniendo solución hidropónica y se ventilaron hasta que los nemátodos ya no estaban presentes en la solución (generalmen-

te, unos 60 días). Los cultivos se controlaron diariamente eluyendo un pequeño volumen (aproximadamente 20 ml) del fondo de un embudo unido al cilindro en una pequeña placa de cristalización y se observó usando un microscopio de disección binocular. Cuando se necesitaban para el ensayo, se limpiaron los nemátodos y se concentraron haciendo pasar la solución de cultivo a través de una criba para su limpieza y una criba para su concentración. Entonces se suspendieron los nemátodos nuevamente en agua a una concentración de aproximadamente 20 a 50 nemátodos por 50 μ l. Estos se contaron, entonces, vertiendo 25 μ l de la solución de nemátodos en un pozo no usado de una placa de ensayo. Luego se multiplicó el total por dos para un número final de nematodos por 50 μ l de solución. En placas de microtitulación conteniendo alrededor de 1.0 mg de compuesto, se agregó acetona 80:20 en cada pozo y se mezcló la solución para obtener la concentración deseada. La solución de nemátodos se agregó en cada placa. Las placas se sellaron, entonces, y se colocaron en un incubador a 27°C y 50% (+/-2%) de humedad relativa de aire. Después de 72 horas se leyó la mortalidad de la población, considerando la inmovilidad de los nemátodos como mortalidad.

Procedimiento de ensayo para heterodera de la soja (*Heterodera glycine*):

20

El cultivo de la heterodera de la soja se mantuvo en un invernadero y se obtuvieron huevos de soja y larvas J2 dislocando anguílulas de soja de los raíces con una criba. Las anguílulas se rompieron para librar los huevos y se mantuvieron los huevos en agua. Los huevos eclosionaron después de 5-7 días a 28°C. En platos de microtitulación conteniendo unos 150 μ g de compuesto, se agregó acetona 80:20 en cada pozo y

25

se mezcló la solución para obtener la concentración en compuesto deseada. La solución de nemátodo se agregó a la placa. Luego se sellaron las placas y se colocaron en un incubador a 27°C y 50% (+/-2%) de humedad relativa del aire. Después de 72 horas se leyó la mortalidad de la población, considerando la inmovilidad de los nemátodos como mortalidad.

Actividad contra insectos y arácnidos

10 Rosquilla negra (*Spodoptera eridania*), larvas del 2° instar

Los principios activos se formularon para el ensayo de la actividad contra insectos y arácnidos como solución de 10.000 ppm en una mezcla de 35% de acetona y agua, que se diluyó con agua, si era necesario.

15

Una hoja de frijol de Lima expandida a 7-8 cm de longitud se sumergió por 3 segundos en la solución de ensayo, mientras que se agitaba y se dejó secar en una campana.

Luego se colocó la hoja en una placa de Petri 100 x 10 mm conteniendo un filtro húmedo en el fondo y diez rosquillas en el segundo instar. Después de 5 días se con-

20 troló grado de mortalidad, la alimentación reducida y cualquier interferencia de la muda normal.

Pulgón verde del melocotonero (*Myzus persicae*)

Los principios activos se formularon 50:50 en actona:agua y 100 ppm de tensoactivo Kinetic[□].

5

Plantas de pimienta del estadio del segundo par de hojas (variedad 'California Wonder') se infestaron con aproximadamente 40 pulgones criados en el laboratorio y se colocaron secciones de hoja infestadas encima de las plantas de ensayo. Las secciones de hoja se quitaron después de 24 horas. Las hojas de las plantas intactas se sumergieron en soluciones gradientes del compuesto de ensayo y se dejaron secar. Las plantas de ensayo se mantuvieron bajo luz fluorescente (fotoperíodo de 24 horas) a alrededor de 25°C y 20-40% de humedad relativa del aire. La mortalidad de los pulgones sobre las plantas tratadas, en relación con la mortalidad de las plantas de control, se determinó después de 5 días.

15

En este ensayo, los compuestos Nos. 1, 2, 4, 5, 7, 9 y 10 con 300 ppm presentaron más de un 85% de mortalidad, en comparación con los controles no tratados.

20 Pulgón del algodón (*Aphis gossypii*)

Los principios activos se formularon 50:50 en actona:agua y 100 ppm de tensoactivo Kinetic[□].

Plantas de algodón del estado de las hojas cotiledóneas (variedad 'Delta Pine', una planta por maceta) se infestaron, colocando una hoja fuertemente infestada de la colonia principal encima de cada cotiledónea. Los pulgones se dejaron transferir a las plantas huésped durante la noche, y luego se quitó la hoja usada para la transferencia de los pulgones. Se sumergieron las cotiledóneas en la solución de ensayo y se dejaron secar. Después de 5 días se evaluó la mortalidad.

En este ensayo, los compuestos Nos. 1, 2, 4, 5, 7, 9, 10, 14 y 15 con 300 ppm mostraron mas de un 85% de mortalidad, en comparación con los controles no tratados.

Pulgón negro de las habas (*Aphis fabae*)

Los principios activos se formularon 50:50 en actona:agua y 100 ppm de tensoactivo

Kinetic[□].

Plantas de capuchina crecidas en mezcla Metro en el estado del primer par de hojas (variedad 'Mixed Jewel') se infestaron con aproximadamente 20-30 pulgones criados en el laboratorio colocando plantas cortadas fuertmente infectadas encima de las plantas de ensayo. Las plantas cortadas se quitaron después de 24 horas. Cada planta se sumergió en la solución de ensayo para asegurar un recubrimiento total de las hojas, del tallo, de la superficie de la semilla que sale del suelo y de la superficie alrededor de la raíz cúbica y se dejó secar en la campana de vapor. Las plantas tratadas se mantuvieron a alrededor de 25°C con luz fluorescente continua. La mortalidad de los pulgo-

PF56074

64

nes se determinó después de 3 días.

En este ensayo, los compuestos Nos. 1, 2, 4, 5, 7, 9, 14 y 15 con 300 ppm mostraron mas de un 85% de mortalidad, en comparación con los controles no tratados.

5

Mosca blanca plateada (*Bemisia argentifolii*)

Los principios activos se formularon 50:50 en actona:agua y 100 ppm de tensoactivo

10 Kineti[□].

Plantas de algodón seleccionadas se dejaron crecer hasta el estadio de las hojas cotiledóneas (una planta por maceta). Se sumergieron las cotiledóneas en la solución de ensayo para alcanzar un recubrimiento total de las hojas y se colocaron en un lugar bien ventilado para secarse. Cada maceta con plántulas tratadas se colocó en una taza de plástico y se introdujeron 10 a 12 moscas blancas adultas (de aproximadamente 3-5 días). Los insectos se coleccionaron usando un aspirador y un tubo de 0.6 cm, de Tygon[®] no tóxico (R-3603) conectado con una punta de pipeta filtrante. La punta que contiene los insectos coleccionados se insertó, entonces, suavemente en el suelo, que contenía la planta tratada, permitiendo que los insectos salieran de la punta y alcanzaran las hojas para alimentarse. Las tazas se cubrieron con una tapa apantallada (pantalla de poliéster de malla de 150 micrones PeCap de Tetko Inc.). Las plantas de ensayo se mantuvieron en este sitio a aprox. 25°C y 20-40% de humedad durante tres días, evitando una exposición directa a luz fluorescente (fotoperíodo de 24

hr) para evitar que el calor quedase encerrado en la taza. La mortalidad se evaluó tres días después del tratamiento de las plantas.

5 Ácaro rojo (*Tetranychus urticae*, cepa resistente a OP)

Los principios activos se formularon 50:50 en actona:agua y 100 ppm de tensoactivo Kinetic[□].

- 10 Plantas de frijol de Lima (variedad 'Henderson') con hojas primarias expandidas a 7-12 cm se infestaron, colocando encima de ellas una pieza pequeña de una hoja infestada (con unos 100 ácaros) tomados de la colonia principal. Esto se hizo unas dos horas antes del tratamiento para permitir que los ácaros se movieran a la planta de ensayo para poner sus huevos. La pieza de hoja usada para la transferencia de los ácaros se
- 15 quitó. Las plantas recién infestadas se sumergieron en la solución de ensayo y se dejó secar. Las plantas de ensayo se mantuvieron bajo luz (fotoperíodo de 24 horas) a aprox. 25°C y 20-40% de humedad relativa del aire. Después de 5 días se quitó una hoja y se evaluó la mortalidad.

20 Actividad contra pestes de plantas no cultivadas

Mosquitos de la fiebre amarilla (*Aedes aegypti*)

- El compuesto de ensayo (1% en volumen en acetona) se agregó a agua en una placa
- 25 de vidrio, que contenía *Aedes aegypti* en el cuarto instar. Las placas de ensayo se

mantuvieron a alrededor de 25°C y se mantuvieron bajo observación para evaluar la mortalidad. Cada ensayo fue replicado en tres platos.

5 Termitas subterráneas (*Reticulitermes flávipes*)

Se realizaron tratamientos con toxicante (1.0% de compuesto de ensayo p/p) sobre papeles de filtro de 4.25 cm (diámetro) (VWR #413, cualitativo) en solución de acetona. Los niveles de tratamiento (% de compuesto de ensayo) se calcularon con base en el un peso medio del papel de filtro de 106.5 mg. Las soluciones de tratamiento se regularon de tal forma, que se disponía de la cantidad de sustancia tóxica (mg) necesaria por papel de filtro en 213 ml de acetona (volumen necesario para la saturación del papel). Para controles no tratados sólo se aplicó acetona. Los papeles tratados se ventilaron para que la acetona se evaporara, se humedecieron con 0.25 ml de agua y se colocaron en placas de Petri de 50x9 mm con tapas de cierre angosto (hueco de 3-mm en el lado para permitir la entrada de las termitas).

Los ensayos biológicos de las termiteas se realizaron en placas de Petri de 100x15 mm con 10 g de arena fina distribuida en una capa delgada sobre el fondo de cada placa. Contra cada lado de la placa se amontonaron 2.5 g adicionales de arena. La arena se humedeció con 2.8 ml de agua aplicada sobre la arena amontonada. Se adicionó agua a las placas según resultó necesario en el curso del análisis biológico para mantener un alto contenido de humedad. Los ensayos biológicos se realizaron con un filtro tratado (incorporado en el interior) y 30 termitas obreras por placa de ensayo. Cada nivel de tratamiento fue replicado en dos placas de ensayo adicionales. Las pla-

cas de ensayo se mantuvieron a aprox. 25°C y 85% de humedad durante 12 días y se controló diariamente la mortalidad.

5 Tisanópteros de la orquídeas (*Dichromothrips corbetti*)

Los *Dichromothrips corbetti* adultos usados para el ensayo biológico se obtuvieron de una colonia mantenida continuamente bajo condiciones de laboratorio. Para el ensayo se diluyó el compuesto de ensayo a una concentración de 500 ppm (peso del com-
10 pound: volumen del diluyente) en una mezcla 1:1 de acetona:agua, mas 0.01% de tensoactivo Kinetik.

Se evaluó la potencia contra tisanópteros de cada compuesto usando una técnica de inmersión de flor. Placas de Petri de plástico se usaron como arenas de ensayo. To-
15 dos los pétalos de flores de orquídea intactos individuales se sumergieron por aprox. 3 segundos y se dejaron secar durante dos horas. Las flores tratadas se colocaron en diferentes placas de Petri junto con 10 - 15 tisanópteros adultos. Las placas de Petri se cubrieron, entonces, con tapas. Todas las arenas de ensayo se mantuvieron bajo luz
20 continua a a una temperatura de aprox 28°C para la duración del ensayo. Después de cuatro días se contó el número de tisanópteros vivos sobre cada flor en a lo largo de las paredes interiores de cada placa de Petri. El nivel de mortalidad de los tisanópteros fue extrapolado de los números de tisanópteros antes del tratamiento.

Tratamiento de las semillas

- El compuesto de ensayo No. 1 (N,N-dimetil-2-ciano-3-difluorometoxi-fenilsulfonamida) se evaluó para determinar su eficiencia insecticida para controlar pulgones de las
- 5 hojas en la aplicación sobre semillas.

Preparación del compuesto

- El compuesto de ensayo No. 1 se formuló disolviendo 10.5 mg de material técnico en
- 10 45 μ l de acetona y luego adicionando 255 μ l de TWEEN 20 acuoso al 0.05% (polioxietileno (20) de sorbitol monolaurato).

Tratamiento de semillas de algodón

- 15 25 semillas de algodón (variedad Sure-Grow 747) se colocaron en un vial de vidrio de 20-ml y luego se pipetearon 150 μ l de la formulación del compuesto en el lado del vial encima de las semillas. Los viales se agitaron durante 30 segundos para remover las semillas rápidamente dentro del vial con el fin de aplicar el compuesto sobre las semillas. Las semillas tratadas se dejaron secar al aire. Ensayos en blanco con disolvente
- 20 se realizaron tratando las semillas con solución de 15% de acetona / 0.05% de solución acuosa de TWEEN 20.

Evaluación de la eficiencia insecticida

24 semillas de algodón se plantaron en mezcla de cultivo Metro en macetas de 7.6-cm cuadrados, 2 semillas por maceta. La selectividad de la planta de cultivo se determinó comparando la emergencia de las plántulas y registrando cualquier síntoma de desarrollo de hoja y vástago.

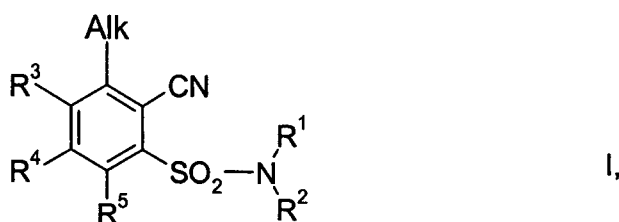
Las plántulas de las semillas se aclarearon a una planta por maceta. En el estadio de las hojas cotiledóneas se infestaron 6 plantas por tratamiento con pulgones del algodón (*Aphis gossypii*) transfiriendo aprox 25 pulgones sobre cada planta mediante una pieza de tejido de hoja cortado una planta donadora infestada con pulgones. Se registró el número exacto de los pulgones transferidos a cada planta.

Cinco días después de cada infestación se contaron los pulgones vivos sobre cada planta. El incremento de la población de pulgones de cada planta de control se calculó, dividiendo la población final de pulgones por la población inicial. Entonces se calculó el incremento medio de la población de pulgones sobre los controles en blanco con disolvente. Este incremento medio de la población de pulgones se usó para determinar la población final esperada de pulgones en cada planta tratada, multiplicando la población inicial sobre las plantas tratadas por el incremento medio de la población de pulgones de los controles en blanco con disolvente.

El compuesto No. 1 mostró una reducción significativa de la población de pulgones.

Reivindicaciones

1. Un compuesto de 2-ciano-3-(halo)alcoxi-bencenosulfonamida de la fórmula I



5

Alk es C₁-C₄-alcoxi o C₁-C₄-haloalcoxi;

R¹ es C₁-C₆-alquilo o C₂-C₆-alquenilo;

- 10 R² es C₁-C₆-alquilo, C₂-C₆-alquenilo, C₂-C₆-alquinilo, C₃-C₈-cicloalquilo o C₁-C₄-alcoxi, pudiendo los cinco últimos radicales mencionados ser no sustituidos, parcial o completamente halógenoados y/o llevar uno, dos o tres radicales seleccionados del grupo, que comprende: hidroxilo, C₁-C₄-alcoxi, C₁-C₄-alquiltio, C₁-C₄-alquilsulfinilo, C₁-C₄-alquilsulfonilo, C₁-C₄-haloalcoxi, 15 C₁-C₄-haloalquiltio, C₁-C₄-alcoxycarbonilo, ciano, amino, (C₁-C₄-alquil)amino, di-(C₁-C₄-alquil)amino, C₃-C₈-cicloalquilo y fenilo, siendo posible que el fenilo sea no sustituido, parcial o completamente halogenado y/o lleve uno, dos o tres sustituyentes seleccionados del grupo, que comprende: C₁-C₄-alquilo, C₁-C₄-haloalquilo, C₁-C₄-alcoxi, C₁-C₄-haloalcoxi; y

20

R³, R⁴ y R⁵, el uno independientemente del otro, son seleccionados del grupo, que comprende: hidrógeno, halógeno, ciano, nitro, C₁-C₆-alquilo, C₃-C₈-cicloalquilo, C₁-C₄-haloalquilo, C₁-C₄-alcoxi, C₁-C₄-alquiltio, C₁-C₄-

alquilsulfinilo, C₁-C₄-alquilsulfonilo, C₁-C₄-haloalcoxi, C₁-C₄-haloalquiltio, C₂-C₆-alquenilo, C₂-C₆-alquinilo, C₁-C₄-alcoxycarbonilo, amino, (C₁-C₄-alquil)amino, di-(C₁-C₄-alquil)amino, aminocarbonilo, (C₁-C₄-alquil)aminocarbonilo y di-(C₁-C₄-alquil)aminocarbonilo;

5

y sus sales aceptables en la agricultura.

2. Un compuesto de 2-ciano-3-(halo)alcoxi-bencenosulfonamida de acuerdo con la reivindicación 1, donde en la fórmula I, Alk es C₁-C₄-haloalcoxi.

10

3. Un compuesto de 2-ciano-3-(halo)alcoxi-bencenosulfonamida de acuerdo con la reivindicación 1, donde en la fórmula I, R¹ es metilo o etilo.

4. Un compuesto de 2-ciano-3-(halo)alcoxi-bencenosulfonamida de acuerdo con la reivindicación 1, donde en la fórmula I, R² es seleccionado del grupo, que comprende: C₁-C₄-alquilo, C₁-C₄-haloalquilo y C₂-C₄-alquinilo.

15

5. Un compuesto de 2-ciano-3-(halo)alcoxi-bencenosulfonamida de acuerdo con la reivindicación 1, donde R² es metilo, etilo, 1-metiletilo, ciclopropilo, 2-metoxi-etilo, 2-metiltio-etilo o prop-2-in-1-ilo.

20

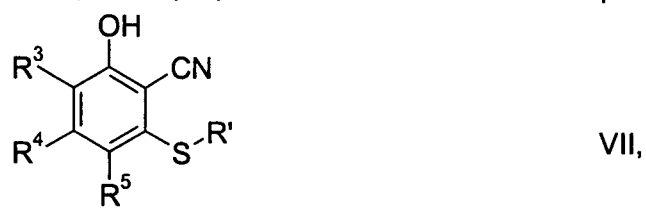
6. Un compuesto de 2-ciano-3-(halo)alcoxi-bencenosulfonamida de acuerdo con la reivindicación 1, donde en la fórmula I por lo menos uno de los radicales R³, R⁴ y R⁵ no significa hidrógeno.

25

7. Un compuesto de 2-ciano-3-(halo)alcoxi-bencenosulfonamida de acuerdo con la reivindicación 1, donde R^3 es halógeno.
8. Un compuesto de 2-ciano-3-(halo)alcoxi-bencenosulfonamida de acuerdo con la
5 reivindicación 1, donde en la fórmula I, los radicales R^3 , R^4 o R^5 representan hidrógeno.
9. Una composición agrícola, que comprende una cantidad tal de por lo menos un compuesto de 2-ciano-3-(halo)alcoxi-bencenosulfonamida de la fórmula I y/o por
10 lo menos una sal útil en la agricultura de I de acuerdo con la reivindicación 1 y por lo menos un soporte inerte líquido y/o sólido, agronómicamente aceptable, que sea suficiente para tener un efecto pesticida y, en caso de desecharlo, por lo menos un tensoactivo.
- 15 10. Un método para combatir pestes animales, que comprende contactar los pestes animales, su habitat, sitio de incubación, suministro de comida, planta, semillas, el suelo, área, material o medio ambiente donde los pestes animales crecen o pueden crecer, o los materiales, plantas, semillas, suelos, superficies o espacios a ser protegidos frente al ataque o la infestación, con una cantidad pesticida
20 efectiva de por lo menos un compuesto de 2-ciano-3-(halo)alcoxi-bencenosulfonamida de la fórmula I y/o por lo menos una sal aceptable en la agricultura del mismo.

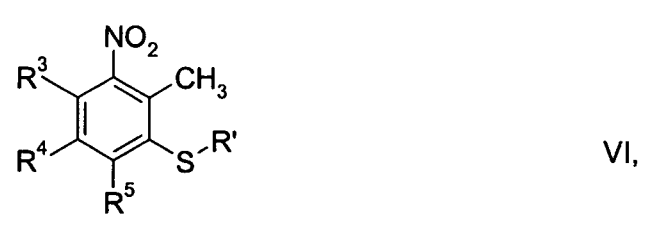
11. Un método de acuerdo con la reivindicación 10, donde los pestes animales pertenecen al orden de los homópteros.
12. Un método de acuerdo con la reivindicación 10, donde los pestes animales pertenecen al orden de los tisanópteros.
13. Un método para proteger plantas de cultivo frente al ataque o la infestación por pestes animales, que comprende contactar la planta de cultivo con una cantidad pesticida efectiva de por lo menos un compuesto de 2-ciano-3-(halo)alcoxi-bencenosulfonamida de the general formula I y/o por lo menos una sal del mismo de acuerdo con la reivindicación 1.

14. Un procedimiento para la preparación de 2-cianofenol compuestos VII



donde R' es C₁-C₆-alquilo o bencilo y R³, R⁴ y R⁵ tienen las definiciones de acuerdo con la reivindicación 1,

haciendo reaccionar 2-metil-3-nitro-feniltioéteres de la fórmula VI



donde R' es C₁-C₆-alquilo o bencilo y R³, R⁴ y R⁵ tienen las definiciones de acuerdo con la reivindicación 1, con un nitrito orgánico R-ONO, donde R es alquilo, en presencia de a base.

- 5 15 Un método para la protección de semillas frente a insectos en el suelo y de los raíces de plántulas y vástagos frente a insectos del suelo y foliares, que comprende contactar las semillas antes de la siembra y/o después de la pregerminación con un compuesto de 2-ciano-3-(halo)alcoxi-bencenosulfonamida de la fórmula general I según las reivindicaciones 1-8 o sus sales, o con una composición agrícola según la reivindicación 11, respectivamente, en una cantidad pesticida efectiva.
- 10
- 16 El método según la reivindicación 15, donde el compuesto de la fórmula I se aplica en una cantidad de 0,1 g a 10 kg por 100 kg de semillas
- 15
- 17 Un método según las reivindicaciones 15 ó 16, donde los resultantes raíces y vástagos son protegidos.
- 18 Un método según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 18, donde los resultantes vástagos de las plantas son protegidas frente a los pulgones.
- 20
- 19 El uso del compuesto de 2-ciano-3-(halo)alcoxi-bencenosulfonamidas de la fórmula I tal y como está definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 o sus sales o de una composición agrícola según la reivindicación 11, para la protección de semillas frente a pestes de suelo y la protección de los raíces y vástagos
- 25

PF56074

75

resultantes de la planta frente a pestes del suelo o prestes foliares.

- 20 El uso del compuesto de 2-ciano-3-(halo)alcoxi-bencenosulfonamidas de la fórmula I o de sus sales tal y como están definidos en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, para la protección de los resultantes vástagos de la plantas frente a pulgones.
- 21 Semillas, que comprenden el compuesto de 2-ciano-3-(halo)alcoxi-bencenosulfonamida de la fórmula I o sus sales tal y como están definidos en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en una cantidad de 0.1 g a 10 kg por 100 kg de semillas.

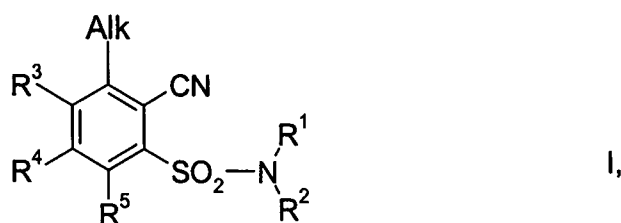
15

Resumen

Novedosos compuestos de 2-ciano-3-(halo)alcoxi-bencenosulfonamida para combatir pestes animales

5

La invención se refiere a compuesto de 2-ciano-3-(halo)alcoxi-bencenosulfonamidas I



10 donde las variables Alk y R¹ hasta R⁵ tienen las definiciones indicadas en la reivindicación 1, y/o sus sales útiles en la agricultura.

Además, la presente invención se refiere:

- al uso de los compuestos I y/o sus sales para combatir pestes animales;
- 15 - a composiciones agrícolas, que comprenden una cantidad de por lo menos un compuesto de 2-ciano-3-(halo)alcoxi-bencenosulfonamida de la fórmula I y/o por lo menos una sal útil en la agricultura de I y por lo menos un soporte inerte líquido y/o sólido, agronómicamente aceptable, que sea suficiente para tener un efecto pesticida y, en caso de desearlo, por lo menos un tensoactivo; y
- 20 - a un método para combatir pestes animales, que comprende contactar los pestes animales, su habitat, sitio de incubación, suministro de comida, planta, semillas, el suelo, área, material o medio ambiente donde los pestes animales crecen o pueden crecer, o los materiales, plantas, semillas, suelos, superficies

o espacios a proteger frente al ataque o la infestación por lo animales con una cantidad efectiva pesticida de por lo menos un compuesto de 2-ciano-3-(halo)alcoxi-bencenosulfonamida de la fórmula I y/o por lo menos una sal aceptable en la agricultura del mismo.

- 5 - a un método para proteger las semillas frente a insectos en el suelo y los resultantes raíces y vástagos frente a los insectos del suelo o insectos de las hojas, que consiste en contactar las semillas antes de su siembra y/o después de la pregerminación con un compuesto de 2-ciano-3-(halo)alcoxi-bencenosulfonamida de la fórmula general I.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2005/012561

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C311/16 C07C311/29 C07C311/39 C07C323/32 C07C319/20
A01N41/06

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)
C07C

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 033 984 A (DUPHAR INTERNATIONAL RESEARCH B.V) 19 August 1981 (1981-08-19) cited in the application the whole document	1
A	US 3 997 603 A (MARTIN ET AL) 14 December 1976 (1976-12-14) the whole document	1
A	WO 01/42198 A (COR THERAPEUTICS, INC) 14 June 2001 (2001-06-14) see scheme 1	14
A	US 2002/072626 A1 (KANTOR JAMES ET AL) 13 June 2002 (2002-06-13) claim 1 see scheme V	14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

E earlier document but published on or after the international filing date

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

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

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

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

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

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

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 26 July 2006	Date of mailing of the international search report 01/08/2006
---	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Goetz, G
---	------------------------------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2005/012561

Box 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.:
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:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box 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:

see additional sheet

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 effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

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.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2005 /012561

Box No. IV Text of the abstract (Continuation of item 5 of the first sheet)

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-13,15-21

Compounds according to formula I, methods for protection of seedling's roots using these compounds, use of these compounds for the protection of seeds and the resulting plants as well as seed comprising these compounds.

2. claim: 14

Process for preparing compounds according to formula VII by reacting compounds according to formula VI with an organic nitrite.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 information on patent family members

International application No
 PCT/EP2005/012561

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0033984	A	19-08-1981	AR 226871 A1	31-08-1982
			AU 6636081 A	30-07-1981
			BR 8100281 A	04-08-1981
			CA 1167043 A1	08-05-1984
			CS 219348 B2	25-03-1983
			DD 157071 A5	13-10-1982
			DE 3162624 D1	12-07-1984
			DK 24181 A	24-07-1981
			ES 8200654 A1	01-02-1982
			ES 8201965 A1	01-04-1982
			GR 72782 A1	05-12-1983
			HU 186379 B	29-07-1985
			IE 50835 B1	23-07-1986
			IL 61942 A	29-11-1985
			JP 56120664 A	22-09-1981
			NZ 196046 A	12-04-1983
			PL 229285 A1	13-04-1982
			RO 81451 A1	02-04-1984
			SU 1093247 A3	15-05-1984
			US 4379157 A	05-04-1983
			YU 14981 A1	31-10-1983
			ZA 8100382 A	24-02-1982
US 3997603	A	14-12-1976	NONE	
WO 0142198	A	14-06-2001	AU 4524801 A	18-06-2001
			CA 2410596 A1	14-06-2001
			EP 1244613 A2	02-10-2002
			JP 2004503465 T	05-02-2004
			MX PA02005889 A	14-10-2003
US 2002072626	A1	13-06-2002	NONE	

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

(Chapter II of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 0000056074		FOR FURTHER ACTION		See Form PCT/PEA/416
International application No. PCT/EP2005/012561		International filing date (day/month/year) 24.11.2005		Priority date (day/month/year) 26.11.2004
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC INV. C07C311/16				
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT				
1. This report is the international preliminary examination report, established by this International Preliminary Examining Authority under Article 35 and transmitted to the applicant according to Article 36. 2. This REPORT consists of a total of <u>6</u> sheets, including this cover sheet. 3. This report is also accompanied by ANNEXES, comprising: a. ☒ sent to the applicant and to the International Bureau) a total of <u>4</u> sheets, as follows: ☒ sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis of this report and/or sheets containing rectifications authorized by this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions). ☐ sheets which supersede earlier sheets, but which this Authority considers contain an amendment that goes beyond the disclosure in the international application as filed, as indicated in item 4 of Box No. I and the Supplemental Box. b. ☐ (sent to the International Bureau only) a total of (indicate type and number of electronic carrier(s)) , containing a sequence listing and/or tables related thereto, in electronic form only, as indicated in the Supplemental Box Relating to Sequence Listing (see Section 802 of the Administrative Instructions).				
4. This report contains indications relating to the following items: ☒ Box No. I Basis of the report ☐ Box No. II Priority ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability ☐ Box No. IV Lack of unity of invention ☒ Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement ☐ Box No. VI Certain documents cited ☐ Box No. VII Certain defects in the international application ☐ Box No. VIII Certain observations on the international application				
Date of submission of the demand 2006-10-24		Date of completion of this report 29.03.2007		
Name and mailing address of the international preliminary examining authority:  European Patent Office D-80298 Munich Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465		Authorized officer Götz, Gerhard Telephone No. +49 89 2399-8105		



**INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
ON PATENTABILITY**

163
International application No.
PCT/EP2005/012561

Box No. I Basis of the report

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

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

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

Description, Pages

1-39 as originally filed

Claims, Numbers

1-21 received on 26.10.2006 with letter of 24.10.2006

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

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

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

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

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

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

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
ON PATENTABILITY

International application No.
PCT/EP2005/012561

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

1. Statement

Novelty (N)	Yes: Claims	<u>1-21</u>
	No: Claims	
Inventive step (IS)	Yes: Claims	<u>1-21</u>
	No: Claims	
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	<u>1-21</u>
	No: Claims	

2. Citations and explanations (Rule 70.7):

see separate sheet

Re Item V.

- D1 : EP 0 033 984 A (DUPHAR INTERNATIONAL RESEARCH B.V) 19 August 1981 (1981-08-19) cited in the application
D2 : US 3 997 603 A (MARTIN ET AL) 14 December 1976 (1976-12-14)
D3: WO 01/42198 A (COR THERAPEUTICS, INC) 14 June 2001 (2001-06-14)
D4: US 2002/072626 A1 (KANTOR JAMES ET AL) 13 June 2002 (2002-06-13)

Claims 1 to 13 and 15 to 21:

1. The presently claimed compounds according to formula I differ from the compounds disclosed in D1 (see claim 1) that a selection has to be done from 2 different groups of substituents, namely substituent "R₂" and substituent "X" and whereby the position of substituent "X" in relation to the sulphonamide-group has furthermore to be selected.
Furthermore, the compounds of claim 2 of D1 have in position 3 a halogen atom as substituent whereas the claimed compounds have in this position a (halo)alkoxy-group.

The presently claimed compounds according to formula I differ from the compounds disclosed in D2 by the fact that the phenylsulphonamides disclosed in D2 (see claim 1) have no cyano-group as substituent.

Novelty of the compounds of formula I is thus given.

The subject-matter of present claims 1 to 8 (compounds), 9 to 13 and 15 to 21 (compositions containing these compounds and uses thereof) is thus considered to be novel over said prior art (Article 33(2) PCT).

2. Having regard to the disclosure of D1 which can be regarded as representing the closest prior art document the underlying problem can be defined by the provision of further compounds useful for combatting animal pest.
The solution is to be seen in the compounds according to present formula (I) of claim 1. The problem can be considered as being solved as shown by the presented preparation examples as well as examples of action against different pests.

This solution is considered to be based on an inventive step:

There was no hint to be found neither in D1 nor in D2 which would render the specific substitution pattern of the presently claimed compounds obvious. In addition the performed tests show that the claimed compounds have not only a pesticidal activity against aphids but also show a pesticidal activity against further animal pests. Such an effect can be regarded as being surprising and unexpected.

The subject-matter of present claims 1 to 13 and 15 to 21 is thus considered to be based on an inventive step over said prior art (Article 33(3) PCT).

3. Industrial applicability is given for present claims 1 to 13 and 15 to 21 (Article 33(4) PCT).

Claim 14

1. The Process of present claim 14 is characterized by the reaction of a m-nitro-thiophenol-derivative (formula VI) with an organic nitrite to the m-hydroxy-thiophenol-derivative (formula VI).

Such a process is not disclosed in any of D3 or D4.

Both, D3 and D4, disclose the preparation of different end-products and, additionally, the process steps are quite different: reduction of a nitro-phenyl-compound to the phenyl-amine which is oxidized to the corresponding benzenediazonium-halide which is further reacted with copper cyanide.

The subject matter of present claim 14 is thus considered to be novel over said prior art (PCT Article 33.2).

2. Having regard to this prior art (D3/D4) the underlying problem can be defined by the provision of an alternative process for preparing compound VII.

Due to the big differences between the prior art processes and the process of claim 14, an inventive step for the claimed process can be acknowledged.

The subject matter of present claim 14 is thus considered to be based on an inventive step having regard to the prior art disclosed in D3 and D4 (PCT Article 33.3).

167

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

International application No.

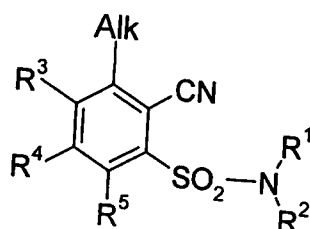
PCT/EP2005/012561

3. Industrial applicability is given for claim 14 (PCT Article 33.4).

167
477

We claim:

1. A 2-cyano-3-(halo)alkoxy-benzenesulfonamide compound of the formula I



I,

where

Alk is C₁-C₄-alkoxy or C₁-C₄-haloalkoxy;

R¹ is C₁-C₆-alkyl or C₂-C₆-alkenyl;

R² is C₁-C₆-alkyl, C₂-C₆-alkenyl, C₂-C₆-alkinyl, C₃-C₈-cycloalkyl or C₁-C₄-alkoxy, wherein the five last-mentioned radicals may be unsubstituted, partially or fully halogenated and/or may carry one, two or three radicals selected from the group consisting of hydroxy, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-alkylthio, C₁-C₄-alkylsulfinyl, C₁-C₄-alkylsulfonyl, C₁-C₄-haloalkoxy, C₁-C₄-haloalkylthio, C₁-C₄-alkoxycarbonyl, cyano, amino, (C₁-C₄-alkyl)amino, di-(C₁-C₄-alkyl)amino, C₃-C₈-cycloalkyl and phenyl, it being possible for phenyl to be unsubstituted, partially or fully halogenated and/or to carry one, two or three substituents selected from the group consisting of C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy and C₁-C₄-haloalkoxy; and

R³, R⁴ and R⁵ are independently of one another selected from the group consisting of hydrogen, halogen, cyano, nitro, C₁-C₆-alkyl, C₃-C₈-cycloalkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-alkylthio, C₁-C₄-alkylsulfinyl, C₁-C₄-alkylsulfonyl, C₁-C₄-haloalkoxy, C₁-C₄-haloalkylthio, C₂-C₆-alkenyl, C₂-C₆-alkinyl, C₁-C₄-alkoxycarbonyl, amino, (C₁-C₄-alkyl)amino, di-(C₁-C₄-alkyl)amino, aminocarbonyl, (C₁-C₄-alkyl)aminocarbonyl and di-(C₁-C₄-alkyl)aminocarbonyl;

and/or the agriculturally useful salts thereof.

2. A 2-cyano-3-(halo)alkoxy-benzenesulfonamide compound as defined in claim 1 wherein in formula I Alk is C₁-C₄-haloalkoxy.

3. A 2-cyano-3-(halo)alkoxy-benzenesulfonamide compound as claimed in claim 1 wherein in formula I R¹ is methyl or ethyl.

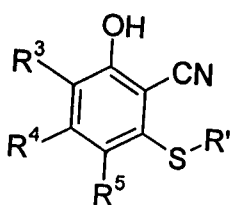
AMENDED SHEET

A368

4. A 2-cyano-3-(halo)alkoxy-benzenesulfonamide compound as claimed in claim 1 wherein in formula I R^2 is selected from the group consisting of C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -haloalkyl and C_2 - C_4 -alkinyl.
5. A 2-cyano-3-(halo)alkoxy-benzenesulfonamide compound as claimed in claim 1 wherein R^2 is methyl, ethyl, 1-methylethyl, cyclopropyl, 2-methoxy-ethyl, 2-methylthio-ethyl or prop-2-yn-1-yl.
6. A 2-cyano-3-(halo)alkoxy-benzenesulfonamide compound as claimed in claim 1 where in formula I at least one of the radicals R^3 , R^4 and R^5 is different from hydrogen.
7. A 2-cyano-3-(halo)alkoxy-benzenesulfonamide compound as claimed in claim 1 where R^3 is halogen.
8. A 2-cyano-3-(halo)alkoxy-benzenesulfonamide compound as claimed in claim 1 where in formula I the radicals R^3 , R^4 or R^5 represent hydrogen.
9. An agricultural composition comprising such an amount of at least one 2-cyano-3-(halo)alkoxy-benzenesulfonamide compound of the formula I and/or at least one agriculturally useful salt of I as defined in any of claims 1 to 8 and at least one inert liquid and/or solid agronomically acceptable carrier that it has a pesticidal action and, if desired, at least one surfactant.
10. A method of combating animal pests which comprises contacting the animal pests, their habit, breeding ground, food supply, plant, seed, soil, area, material or environment in which the animal pests are growing or may grow, or the materials, plants, seeds, soils, surfaces or spaces to be protected from animal attack or infestation with a pesticidally effective amount of at least one 2-cyano-3-(halo)alkoxy-benzenesulfonamide compound of the formula I as defined in any of claims 1 to 8 and/or at least one agriculturally acceptable salt thereof.
11. A method as defined in claim 10 where the animal pest is from the order Homoptera.
12. A method as defined in claim 10 where the animal pest is from the order Thysanoptera.
13. A method for protecting crops from attack or infestation by animal pests which comprises contacting a crop with a pesticidally effective amount of at least one 2-cyano-3-(halo)alkoxy-benzenesulfonamide compound of the general formula I and/or at least one salt thereof as defined in any of claims 1 to 8.
14. A process for the preparation of 2-cyanophenol compounds VII

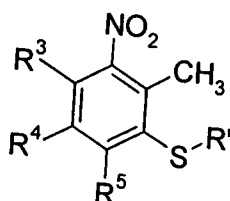
AMENDED SHEET

274169



VII,

where R' is C₁-C₆-alkyl or benzyl and R³, R⁴ and R⁵ are as defined in claim 1,
by reacting 2-methyl-3-nitro-phenylthioethers of the formula VI



VI,

- where R' is C₁-C₆-alkyl or benzyl and R³, R⁴ and R⁵ are as defined in claim 1,
with an organic nitrite R-ONO, wherein R is alkyl, in the presence of a base.
15. A method for the protection of seeds from soil insects and of the seedlings' roots and shoots from soil and foliar insects comprising contacting the seeds before sowing and/or after pregermination with a 2-cyano-3-(halo)alkoxy-benzenesulfonamide compound of the general formula I of claims 1-8 or their salts, or with an agricultural composition of claim 9, respectively in pesticidally effective amounts.
 16. The method according any of claim 15, wherein the compound of formula I is applied in an amount of from 0,1 g to 10 kg per 100 kg of seeds.
 17. A method according to claim 15 or claim 16, wherein of the resulting plant's roots and shoots are protected.
 18. A method according to any of claims 15 to 18, wherein the resulting plant's shoots are protected from aphids.
 19. The use of the 2-cyano-3-(halo)alkoxy-benzenesulfonamide compounds of formula I as defined in any of claims 1 to 8 or their salts or an agricultural composition of claim 9 for the protection of seeds from soil pests and the protection of the resulting plant's roots and shoots from soil pests or foliar pests.
 20. The use of the 2-cyano-3-(halo)alkoxy-benzenesulfonamide compounds of formula I or their salts as defined in any of claims 1 to 8 for the protection of the resulting plant's shoots from aphids

AMENDED SHEET

17/70

21. Seed comprising the 2-cyano-3-(halo)alkoxy-benzenesulfonamide compound of formula I or their salts as defined in any of claims 1 to 8 in an amount of from 0.1 g to 10 kg per 100 kg of seed.

5

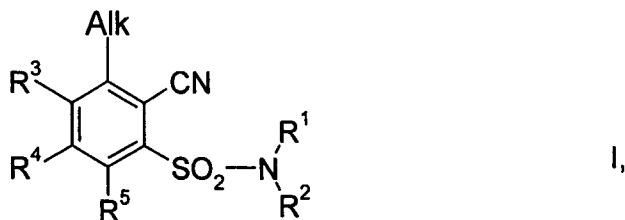
AMENDED SHEET

7/6 171

REIVINDICACIONES MODIFICADAS
PARA REALIZAR EL EXAMEN DE
PATENTABILIDAD

Reivindicaciones

1. Un compuesto de 2-ciano-3-(halo)alcoxi-bencenosulfonamida de la fórmula I



5

Alk es C₁-C₄-alcoxi o C₁-C₄-haloalcoxi;

R¹ es C₁-C₆-alquilo o C₂-C₆-alquenilo;

10

R² es C₁-C₆-alquilo, C₂-C₆-alquenilo, C₂-C₆-alquinilo, C₃-C₈-cicloalquilo o C₁-

C₄-alcoxi, pudiendo los cinco últimos radicales mencionados ser no

sustituídos, parcial o completamente halogenados y/o llevar uno, dos o

tres radicales seleccionados del grupo, que comprende: hidroxilo, C₁-C₄-

alcoxi, C₁-C₄-alquiltio, C₁-C₄-alquilsulfinilo, C₁-C₄-alquilsulfonilo, C₁-C₄-

15

haloalcoxi, C₁-C₄-haloalquiltio, C₁-C₄-alcoxycarbonilo, ciano, amino, (C₁-C₄-

alquil)amino, di-(C₁-C₄-alquil)amino, C₃-C₈-cicloalquilo y fenilo, siendo

posible que el fenilo sea no sustituido, parcial o completamente

halogenado y/o lleve uno, dos o tres sustituyentes seleccionados del

grupo, que comprende: C₁-C₄-alquilo, C₁-C₄-haloalquilo, C₁-C₄-alcoxi, C₁-

20

C₄-haloalcoxi; y

178
173

R³, R⁴ y R⁵, el uno independientemente del otro, son seleccionados del grupo, que comprende: hidrógeno, halógeno, ciano, nitro, C₁-C₆-alquilo, C₃-C₈-cicloalquilo, C₁-C₄-haloalquilo, C₁-C₄-alcoxi, C₁-C₄-alquiltio, C₁-C₄-alquilsulfinilo, C₁-C₄-alquilsulfonilo, C₁-C₄-haloalcoxi, C₁-C₄-haloalquiltio, C₂-C₆-alquenilo, C₂-C₆-alquinilo, C₁-C₄-alcoxycarbonilo, amino, (C₁-C₄-alquil)amino, di-(C₁-C₄-alquil)amino, aminocarbonilo, (C₁-C₄-alquil)aminocarbonilo y di-(C₁-C₄-alquil)aminocarbonilo;

y sus sales aceptables en la agricultura.

10

2. Un compuesto de 2-ciano-3-(halo)alcoxi-bencenosulfonamida de acuerdo con la reivindicación 1, donde en la fórmula I, Alk es C₁-C₄-haloalcoxi.

15

3. Un compuesto de 2-ciano-3-(halo)alcoxi-bencenosulfonamida de acuerdo con la reivindicación 1, donde en la fórmula I, R¹ es metilo o etilo.

20

4. Un compuesto de 2-ciano-3-(halo)alcoxi-bencenosulfonamida de acuerdo con la reivindicación 1, donde en la fórmula I, R² es seleccionado del grupo, que comprende: C₁-C₄-alquilo, C₁-C₄-haloalquilo y C₂-C₄-alquinilo.

5. Un compuesto de 2-ciano-3-(halo)alcoxi-bencenosulfonamida de acuerdo con la reivindicación 1, donde R² es metilo, etilo, 1-metiletilo, ciclopropilo, 2-metoxi-etilo, 2-metiltio-etilo o prop-2-in-1-ilo.

29
174

6. Un compuesto de 2-ciano-3-(halo)alcoxi-bencenosulfonamida de acuerdo con la reivindicación 1, donde en la fórmula I por lo menos uno de los radicales R^3 , R^4 y R^5 no significa hidrógeno.
- 5 7. Un compuesto de 2-ciano-3-(halo)alcoxi-bencenosulfonamida de acuerdo con la reivindicación 1, donde R^3 es halógeno.
8. Un compuesto de 2-ciano-3-(halo)alcoxi-bencenosulfonamida de acuerdo con la reivindicación 1, donde en la fórmula I, los radicales R^3 , R^4 o R^5 representan hidrógeno.
- 10
9. Una composición agrícola, que comprende una cantidad tal de por lo menos un compuesto de 2-ciano-3-(halo)alcoxi-bencenosulfonamida de la fórmula I y/o por lo menos una sal útil en la agricultura de I, tal y como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, y por lo menos un soporte inerte líquido y/o sólido, agronómicamente aceptable, que sea suficiente para tener un efecto pesticida y, en caso de desearlo, por lo menos un tensoactivo.
- 15
10. Un método para combatir pestes animales, que comprende contactar los pestes animales, su habitat, sitio de incubación, suministro de comida, planta, semillas, el suelo, área, material o medio ambiente donde los pestes animales crecen o pueden crecer, o los materiales, plantas, semillas, suelos, superficies o espacios a ser protegidos frente al ataque o la infestación, con una cantidad pesticida efectiva de por lo menos un compuesto de 2-ciano-3-(halo)alcoxi-
- 20

180
175

bencenosulfonamida de la fórmula I, tal y como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, y/o por lo menos una sal aceptable en la agricultura del mismo.

5 11. Un método de acuerdo con la reivindicación 10, donde los pestes animales pertenecen al orden de los homópteros.

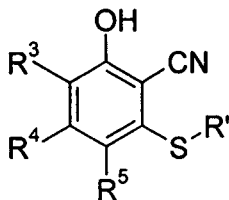
12. Un método de acuerdo con la reivindicación 10, donde los pestes animales pertenecen al orden de los tisanópteros.

10

13. Un método para proteger plantas de cultivo frente al ataque o la infestación por pestes animales, que comprende contactar la planta de cultivo con una cantidad pesticida efectiva de por lo menos un compuesto de 2-ciano-3-(halo)alcoxi-bencenosulfonamida de la general formula I y/o por lo menos una sal del mismo, tal y como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

15

14. Un procedimiento para la preparación de 2-cianofenol compuestos VII

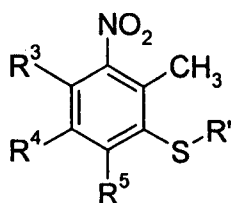


VII,

20 donde R' es C₁-C₆-alquilo o bencilo y R³, R⁴ y R⁵ tienen las definiciones de acuerdo con la reivindicación 1,

haciendo reaccionar 2-metil-3-nitro-feniltioéteres de la fórmula VI

187
176



VI,

- 5 donde R' es C₁-C₆-alquilo o bencilo y R³, R⁴ y R⁵ tienen las definiciones de acuerdo con la reivindicación 1, con un nitrito orgánico R-ONO, donde R es alquilo, en presencia de a base.
- 10 15. Un método para la protección de semillas frente a insectos en el suelo y de los raíces de plántulas y vástagos frente a insectos del suelo y foliares, que comprende contactar las semillas antes de la siembra y/o después de la pregerminación con un compuesto de 2-ciano-3-(halo)alcoxi-bencenosulfonamida de la fórmula general I, tal y como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, o sus sales, o con una composición agrícola según la reivindicación 9, respectivamente, en una cantidad pesticida efectiva.
- 15 16. El método según la reivindicación 15, donde el compuesto de la fórmula I se aplica en una cantidad de 0,1 g a 10 kg por 100 kg de semillas
- 20 17. Un método según las reivindicaciones 15 ó 16, donde los resultantes raíces y vástagos son protegidos.

187
177

18. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 18, donde los resultantes vástagos de las plantas son protegidas frente a los pulgones.
19. El uso del compuesto de 2-ciano-3-(halo)alcoxi-bencenosulfonamidas de la fórmula I tal y como está definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 o sus sales o de una composición agrícola según la reivindicación 9, para la protección de semillas frente a pestes de suelo y la protección de los raíces y vástagos resultantes de la planta frente a pestes del suelo o prestes foliares.
20. El uso del compuesto de 2-ciano-3-(halo)alcoxi-bencenosulfonamidas de la fórmula I o de sus sales tal y como están definidos en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, para la protección de los resultantes vástagos de la plantas frente a pulgones.
21. Semillas, que comprenden el compuesto de 2-ciano-3-(halo)alcoxi-bencenosulfonamida de la fórmula I o sus sales tal y como están definidos en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en una cantidad de 0,1 g a 10 kg por 100 kg de semillas.

05. Dez. 2006

183
178

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

Date of mailing (day/month/year) 29 November 2006 (29.11.2006)	To: BASF Aktiengesellschaft 67056 Ludwigshafen ALLEMAGNE 1. AST/RdA 2. AST/V 3. ky
Applicant's or agent's file reference 0000056074	
International application No. PCT/EP2005/012561	IMPORTANT NOTIFICATION International filing date (day/month/year) 24 November 2005 (24.11.2005)

1. The following indications appeared on record concerning:

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

Name and Address RACK, Michael idwingert 67 69123 Heidelberg Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No. 0621/6043123	
	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 RACK, Michael Hildastr. 11/1 69214 Eppelheim Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No. 0621/6043123	
	Teleprinter No.	

3. Further observations, if necessary:

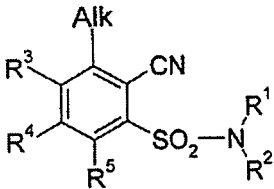
4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office	☐ the designated Offices concerned
☐ the International Searching Authority	☒ the elected Offices concerned
☒ the International Preliminary Examining Authority	☐ other:

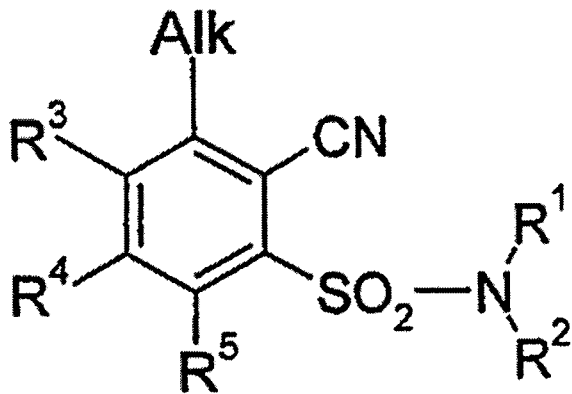
The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. +41 22 338 82 70	Authorized officer Guillemot Marie-Christine Facsimile No. +41 22 338 89 70 Telephone No. +41 22 338 98 38
---	---

smi

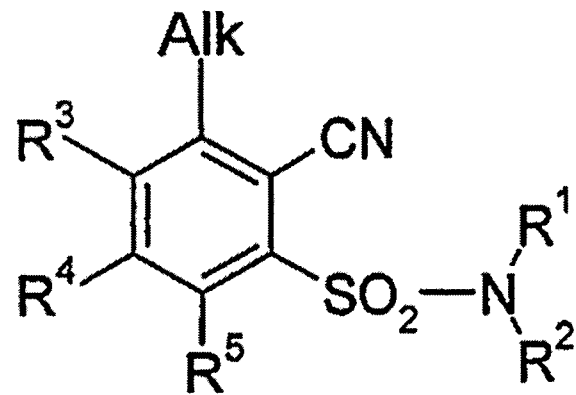
Se extra folio 179 correspondiente
a extracto de publicación.



(I)



(I)



(I)

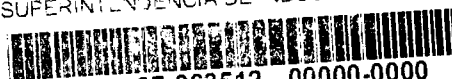
186
181

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 07 - 49,060
FECHA : JUNIO 20 DE 2007

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 07-063512- -00000-0000

Fecha: 2007-06-22 16:55:41 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 181

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	Nº. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	55000363	19/06/2007	48,912,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	
1	TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	482,000.00
	TOTAL :	\$ 482,000.00

SON: CUATROCIENTOS OCHENTA Y DOS MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

2020 00361 841 163 5

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 07-063512- -00000-0000

Fecha: 2007-06-22 16:55:41 Dep. 2020 NUECREACIONI
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 181



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 ☐

Firma Responsable

Fecha Junio 22/07

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10
Conmutador: 3 82 08 40
Fax: 350 52 20
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia