



Organización y
Digitalización CSA Ltda

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

QP

Delegatura de Propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
INVENTARI

SOLICITUD

PCT

PATENTE DE INVENCION

09-46060

1. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO

USO DE SULFOXIMINAS N-SUBSTITUIDAS PARA EL CONTROL DE
PARASITOS INVERTEBRADOS

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE

DOW AGROSCIENCES LLC

DOMICILIO

INDIANAPOLIS, INDIANA, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

EMILIO FERRERO

74. APODERADO

C.C. 438.019 de Usaquén

22. BOGOTÁ, D. C.,



PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 09-046060- -00000-0000

Fecha: 2009-05-07 11:36:35 Dep. 2020 NUECREACIONE

Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALI

Act. 411 PRESENTACION Folios: 118

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE

PCT

ENTRADA EN FASE NACIONAL

SOLICITUD DE:		
1	☒ Patente de Invención.	☐ Patente de Modelo de Utilidad.
	☐ Capítulo I.	☒ Capítulo II.
2 SOLICITANTE (71)	Nombre: DOW AGROSCIENCES LLC Sociedad constituida y existente bajo las leyes del Estado de Delaware, Estados Unidos de América. Dirección: 9330 Zionsville Road, Indianapolis, Indiana 46268, Estados Unidos de América Domicilio: Indianapolis, Indiana, Estados Unidos de América	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@cavelier.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. Jim X. HUANG 1538 Old Mill Circle, Carmel, Indiana 46032, Estados Unidos de América 2. Yuanming ZHU 13209 Aquamarine Drive, Carmel, Indiana 46033, Estados Unidos de América 3. Richard B. ROGERS 250 Saint Anthony Street, Mobile, Alabama 36603, Estados Unidos de América 4. Michael R. LOSO 11439 Sutton Place Drive, Carmel, Indiana 46032, Estados Unidos de América 5. Robert L. HILL 828 Grace Drive, Carmel, Indiana 46032, Estados Unidos de América 6. James D. THOMAS 7753 Tufton Street, Fishers, Indiana 46038, Estados Unidos de América 7. Thomas MEADE 1141 Huntington Woods Pointe Zionsville, Indiana 46077, Estados Unidos de América 8. James Michael GIFFORD 800 North 200 East, Lebanon, Indiana 46052, Estados Unidos de América 9. Joseph J. DEMARK 14269 Chariots Whisper Drive Westfield, Indiana 46074, Estados Unidos de América 10. Benjamin M. NUGENT 5325 Michael Court, Brownsburg, Indiana 46112, Estados Unidos de América	

5

PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/US2007/003785 Fecha: 9 de febrero de 2007

Publicación Internacional No. WO 2008/057130 A1 Fecha: 15 de mayo de 2008

6

Título (54)

USO DE SULFOXIMINAS N-SUBSTITUIDAS PARA EL CONTROL DE PARASITOS
INVERTEBRADOS

7

Clasificación Internacional (51) A01N 047/024

8	Prioridad	(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
	SI ☒ NO ☐	<u>US</u>	<u>8 de noviembre de 2006</u>	<u>60/857,709</u>

9

Comprobante de pago No.: 09-29,814 Fecha: 20 de abril de 2009

10

Anexos:

☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 540.000.oo.

☐ Comprobante de pago por reivindicaciones adicionales después de la decimoquinta reivindicación por.

☒ 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

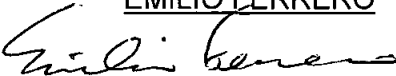
12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE:

EMILIO FERRERO

FIRMA :



C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

SCT

4

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2008/057130 A1

Descripción:

Páginas 38 en el idioma original

Páginas 33 en español

Reivindicaciones: Número (s) 10

Figuras: Número (s)

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

3. ☒ Extracto de publicación.

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

CAVELIER

ABOGADOS

EDIFICIO SISKI

CARRERA 4ª N° 72-35

BOGOTÁ, 6 - COLOMBIA

REPRESENTACION, RATIFICACION Y PODER

For patents, utility models, industrial designs, trademarks, commercial names, trade emblems, slogans.

Para patentes, modelos de utilidad, diseños industriales, marcas de fábrica, nombres comerciales, enseñas, lemas comerciales.

REPRESENTATION, RATIFICATION AND POWER OF ATTORNEY

I (we), the undersigned/Yo (nosotros), abajo firmado (s)

Dow AgroSciences LLC

of/domiciliado (s) en 9330 Zionsville Road,

Indianapolis, Indiana 46268, United

States of America,

por el presente ratificamos la

presentada por

como agente oficioso ante

en

el

y por el presente nombramos a GERMAN CAVELIER, tpa. 832; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; EMILIO FERRERO, tpa. 31929; y LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555; domiciliados en la Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el parágrafo 1º del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como mis (nuestros) representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de 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 certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplentes, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, 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, confiero (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, así como los tribunales de arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad y diseños industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas, de servicio, lemas comerciales, nombres comerciales, enseñas, variedades vegetales y denominaciones de origen; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de competencia desleal, protección del consumidor, oposiciones u observaciones, cancelación administrativa o judicial, nulidad,

hereby ratify the

filed without a Power of Attorney by

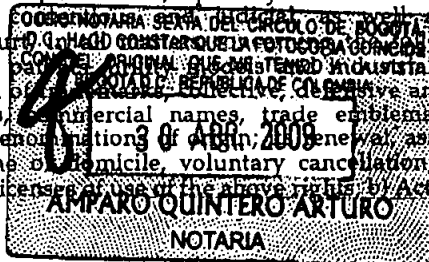
before

in

on

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

In addition, we grant a Power of Attorney in favor of the above-named attorneys-at-law so that they may obtain the protection of my (our) industrial property and against the unfair competition, for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons, with or without jurisdiction, specially those administrative, administrative and judicial, as well as before Arbitration Courts. I (we) authorize the said attorneys to: a) Obtainment of patents of invention, utility models, industrial designs; the registration of trademarks, collective, defensive and service marks, slogans, commercial names, trade emblems, vegetal varieties and denominations of origin; b) Renewal, assignment, change of name or domicile, voluntary cancellation; and the registration of licenses of use of the above rights; c) Actions of



A la vuelta →

Over →

medidas cautelares, concesión de licencias, la tutela, la protección de secretos industriales, y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso-administrativos relacionados con estos derechos; acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, conciliar, admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos de agentes oficiosos.

unfair competition, protection to the consumer, oppositions or observations, administrative or Court cancellation, nullity, infringement, granting of licenses, the action for writ mandamus, the protection of trade secrets, and in general the civil, penal, and administrative suits relating to those rights; actions and suits instituted by me (us) or against me (us). And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign, and ratify acts done by representatives without a power of attorney.

Given and signed this/Dado y firmado hoy _____

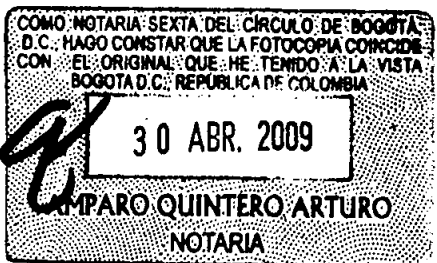
February 6, 1978

in/en Indianapolis, Indiana 46268

United States of America

Kenneth L. Loertscher
Signature _____ Firma _____

Kenneth L. Loertscher
Assistant Secretary
& General Patent Counsel





Consulado General de Colombia

500 NORTH MICHIGAN AVENUE, SUITE 2040
CHICAGO, ILLINOIS 60611

TEL (312) 923-1196 FAX (312) 923-1197

No. 254

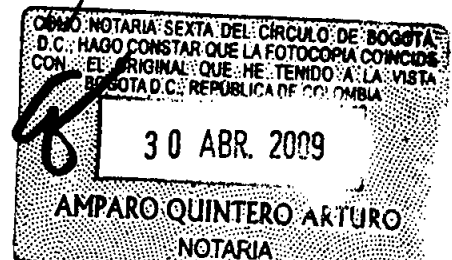
Chicago, FEB 20 1998

El suscrito Cónsul General de Colombia, CERTIFICA, que el señor (a) MARY REEVER, quien como SECRETARIA DELEGADA ESTADO, IN., autenticó la firma del signatario del poder precedente, ejercía en la fecha las funciones indicadas y su firma corresponde a la registrada en este Consulado; que la compañía DOW AGROSCIENCES LLC es una sociedad constituida de acuerdo con las leyes de DELAWARE y cumple su objeto conforme a las mismas; que el (a) señor (a) KENNETH L. WERTSCHER, quien en su carácter de REPRESENTANTE LEGAL de la citada compañía confiere el poder precedente, es su representante legal en este país.

El Cónsul General no asume responsabilidad alguna por el contenido del documento.

PAGADO IMPUESTO DE TIMBRE Y DERECHOS CONSULARES
US\$56.00 (Cincuenta y seis dólares)


CARLOS ALFONSO NEGRETE QUINTERO
Cónsul General



NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

1998 MAR 11 11:55

JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.

Bernarda R. de Martinez
Traductora e Interprete Oficial
Resolución 683 Minjusticia 1991

BOGOTA FIRMADA POR EL
MINISTRO DE RELACIONES
EXTERIORES

COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA
D.C. HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE
CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
BOGOTA D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA
30 ABR. 2009
AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

UNITED STATES OF AMERICA
CERTIFICATE OF OFFICE
STATE OF INDIANA

Sue Anne Gilroy, Secretary of State of Indiana, DO HEREBY CERTIFY: That,
according to records on file in my office, Lydia S. Owens was duly elected
and appointed to the office of Notary Public in and for Hendricks County
that the term of said office included the date of February 6, 1998: that to all his/her official acts as said offi-

cial, full faith and credit ought to be given in all Courts of
Justice and elsewhere. In testimony whereof, I have here unto
set my hand and affixed the Great Seal of the State of Indiana,
at Indianapolis, this Tenth day of
February, 1998



Sue Anne Gilroy
Secretary of State
by: Mary Reever
Deputy

COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA
D.C. HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE
CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
BOGOTA D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA
30 ABR. 2009
AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

CERTIFICADO NOTARIAL (INDIVIDUO)

A los 6 días del mes de FEBRERO de 19 98
ante mí, Notario Público de ESTADO DE INDIANA
compareció(eron) personalmente KENNETH L. LOERTSCHER

a quien(es) doy fe de conocer y me consta que es(son) la(s)
persona(s) firmante(s) del documento que precede, y quien(es)
tiene(n) capacidad legal para otorgarlo.

Notario Público — Notary Public

CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDAD)

Hoy, 6 de FEBRERO de 19 98
compareció(eron) ante mí
KENNETH L. LOERTSCHER

a quien(es) conozco personalmente y que firma(n) este documen
to en representación de la Sociedad/compañía
denominada Dow AgroSciences LLC

Certifico:

1. Que he visto los siguientes documentos:

CERTIFICADO DE CONSTITUCION, FECHADO 1 JULIO 1997
CERTIFICADO DE MODIFICACION, FECHADO 1 OCT. 1997
RESOLUCION JUNTA DIRECTIVA, FECHADO 23 OCT, 1997
CONSENTIMIENTO ESCRITO DE LA JUNTA, 1 JULIO 1997

2. Que dichos documentos prueban lo siguiente:

2.1. Que Dow AgroSciences LLC

es una Sociedad/Compañía legalmente constituida y existente

de acuerdo con las leyes de 1 Estado de Delaware,
Estados Unidos de América

2.2. Que el domicilio de dicha Sociedad/Compañía es
9330 Zionsville Road, Indianapolis, Indiana
46268, Estados Unidos de America.

2.3. Que el objeto u objeto para los cuales se otorga el presente
poder están comprendidos dentro del objeto social de la
mencionada Sociedad/Compañía.

2.4. Que el(los) Sr.(Sres.) KENNETH L. LOERTSCHER
SECRETARIO ASISTENTE Y ASESOR LEGAL PATENTES

está(n) autorizado(s) para otorgar el presente Poder.

Ciudad INDIANAPOLIS

Fado INDIANA

Hoy 6 FEB. de 19 98

Notario Público — Notary Public

* Los documentos deben identificarse con fecha y origen.

NOTARIAL CERTIFICATE (INDIVIDUAL)

On this 6th day of February 19 98
before me, a Notary Public of State of Indiana.
personally appeared Kenneth L. Loertscher

to me known, and known to me to be the person(s) who
executed that foregoing document, and who has(have) legal
capacity to execute it.

NOTARIAL CERTIFICATE (CORPORATION)

On this 6th day of February 19 98
appeared before me
Kenneth L. Loertscher

who(m) I know personally and who(m) signed this document as
representative(s) of the Dow AgroSciences LLC Limited
named Dow AgroSciences LLC Liability
Company.

I Certify:

1. That I have seen the following documents:

Certificate of formation, dated July 1, 1997
Certificate of amendment, dated October 1, 1997
Board resolution, dated October 23, 1991
Board written consent, dated July 1, 1997

2. That the above documents duly prove the following:

2.1. That Dow AgroSciences LLC

is a Limited Liability Company legally constituted and in existence

in accordance with the laws of the State of Delaware,
United States of America

2.2. That the domicile of said Limited Liability Company is
9330 Zionsville Road, Indianapolis, Indiana
46268, United States of America.

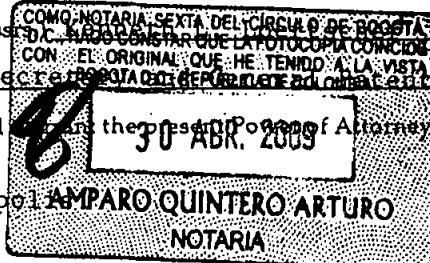
2.3. That the purpose of purposes for which the present Power
of Attorney is granted are comprised within the corporation
purposes set forth in the charter of the mentioned
company.

2.4. That Mr. (Messrs.) Kenneth L. Loertscher
Assistant Secretary and Legal Patent Counsel
is(are) authorized to execute the present Power of Attorney

City Indianapolis

State Indiana

This 6th day of Feb. 19 98



Lydia S. Owens
Notary Public, State of Indiana
Hendricks County
My Commission Expires 03/05/00

* Documents must be identified with date and origin.

**CERTIFICACION NOTARIAL
Y AUTENTICACION CONSULAR**

1. Es necesaria la legalización con certificado notarial. El Notario Público debe certificar:

- 1.1. Que la compañía está legalmente constituida y actualmente existente.
- 1.2. Su domicilio.
- 1.3. Que el propósito del poder está incluido en el objeto social de la compañía.
- 1.4. Que el poderdante está autorizado para dar el poder en nombre de la compañía.

2. Los documentos que hay que mostrarle al Notario Público para probar los puntos anteriores, deben estar expresados en el Certificado Notarial con fecha y origen:

- 2.1. Respecto a los puntos 1.1, 1.2 y 1.3 sugerimos referirse a los artículos de constitución con fecha y lugar de otorgamiento; y
- 2.2. Para el punto 1.4 sugerimos mencionar la resolución de la Junta Directiva o los estatutos, según los cuales la persona que otorga el poder está autorizada para ello.

3. Enseguida el Señor Cónsul de Colombia debe autenticar la firma del Notario Público.

**NOTARIAL CERTIFICATION AND
CONSULAR AUTENTIFICATION**

1. Notarial legalization is necessary. The Notary Public must certify:

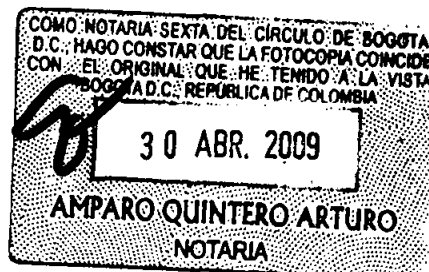
- 1.1. That the company is legally constituted and presently existent.
- 1.2. Its place of business.
- 1.3. That the purpose of the Power-of-Attorney is included in the activities of the company.
- 1.4. That the grantor is empowered to give the Power of Attorney in the name of the company he represents.

2. The documents which the Notary Public had before him to prove the above points must be listed by him in the Notarial Certificate with dated and origin:

- 2.1. In connection with points 1.1., 1.2. and 1.3 we suggest referring to the articles of incorporation with date and place of execution.
- 2.2. For point 1.4 we suggest to mention the resolution of the Board of Directors and/or the by-laws whereby the person who grants the Power of Attorney has been authorized to give it.

3. Then the Colombian Consul must legalize the signature of the Notary Public.

NOTA PARA EL SEÑOR CONSUL COLOMBIANO: Según el artículo 259 del C. de P.C. el Señor Cónsul debe autenticar la última precedente autenticación.



11

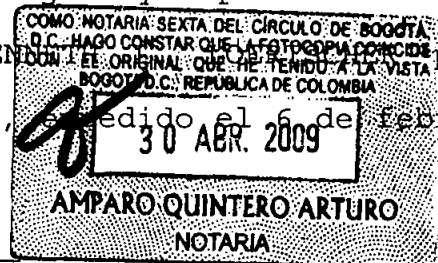
TRADUCCION OFICIAL No.03.075.98 de un documento escrito en inglés el cual para su identificación se sella con el sello del Traductor al mismo tiempo que la presente. Esta traducción ha sido preparada por Bernarda R. de Martínez, Traductora Oficial debidamente reconocida por el Ministerio de Relaciones Exteriores y aprobada por el Ministerio de Justicia de Colombia mediante Resolución No. 683 de 1991.

(Se traducen sellos y legalizaciones que aparecen a continuación de un documento escrito en inglés y español por medio del cual Dow AgroSciences LLC, otorga Poder a favor de GERMAN CAVELIER, GONZALO PERDOMO, EMILIO FERRERO y LUZ CLEMENCIA DE PAEZ.)

Dado y firmado hoy 6 de febrero de 1998, en Indianápolis, Indiana, E.E.U.U., por Kenneth L. Loertscher, Subsecretario y Asesor General de Patentes.

(Sellos parciales en tinta del Consulado General de Colombia en Chicago.)

CERTIFICADO NOTARIAL (INDIVIDUO), en inglés y español referente a la capacidad legal que tenía KENNETH L. LOERTSCHER para otorgar el documento antes mencionado, expedido el 6 de febrero de 1998 en el Estado de Indiana.



CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDAD), en inglés y español referente a la existencia legal de la sociedad Dow AgroSciences LLC, expedido en la Ciudad de Indianápolis, Indiana, E.E.U.U., el 6 de febrero de 1998.

(Firmado), Lydia S. Owens, Notario Público

(Sello notarial en tinta), LYDIA S. OWENS Notario Público,
Estado de Indiana, Condado de Hendricks Mi comisión expira el
03/05/00

(Sello notarial seco), LYDIA S. OWENS NOTARIO PUBLICO INDIANA

(Sello parcial en tinta del Consulado General de Colombia en
Chicago.)

ESTADO UNIDOS DE AMERICA

CERTIFICADO DEL CARGO

ESTADO DE INDIANA

Yo, SUE ANN GILROY, Secretario de Estado de Indiana, POR EL
PRESENTE CERTIFICO: que, de acuerdo con los archivos que obran
en mi oficina, LYDIA S. OWENS fue debidamente elegido y
nombrado para el cargo de NOTARIO PUBLICO en y para el Condado
de Hendricks y que el término de dicho cargo incluía la fecha
del 6 de febrero de 1998: que a todos sus actos oficiales se
les debe dar completa fe y crédito dentro y fuera de todas las
Corte de Justicia. EN TESTIMONIO DE LO CUAL, he firmado y
estampado el Gran Sello del Estado de Indiana en Indianápolis,
hoy 10 de febrero de 1998.

(Firma facsimilar), Sue Ann Gilroy

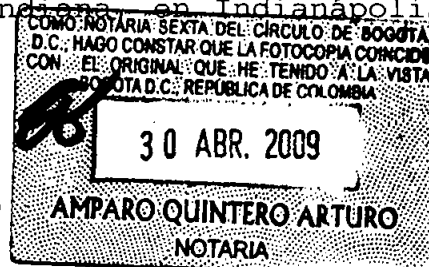
Secretario de Estado

(Firmado),

Por: Mary Reeve

Suplente

(Adherido se encuentra sello de oblea dorado con texto en
relieve), SELLO DEL ESTADO DE INDIANA 1816



13.

(Sello parcial en tinta del Consulado General de Colombia en Chicago.)

(En español), Certificación de la firma y cargo de MARY REEVER, de la existencia legal de la compañía DOW AGROSCIENCES LLC y de la autoridad que tenía su representante Legal, KENNETH L. LOERTSCHER, para otorgar el poder mencionado arriba. Esta certificación fue expedida por el CONSULADO GENERAL DE COLOMBIA EN CHICAGO, ILLINOIS, bajo el N° 254, de fecha 20 de febrero de 1998 y firmada por Carlos Alfonso Negret Mosquera, Cónsul General. Pagados Impuesto de Timbre y Derechos Consulares por valor de veintiún dólares.

(Sello parcial en tinta del Consulado General de Colombia en Chicago.)

(al dorso), Legalización de la firma que antecede expedida el MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES bajo el No. 221220, de fecha 11 de marzo de 1998 y firmada por el Jefe de Legalizaciones.

COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA
D.C. HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA CONCIDE
CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
BOGOTA D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA
30 ABR. 2003
AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

Es traducción fiel y completa de la copia en los archivos de esta oficina para su confrontación y a la cual me remito.

Bogotá, 17 de marzo de 1998

COLO 6641-801-001-3

BRM.137

Bernarda R. de Martínez
Bernarda R. de Martínez
Traductora e Interprete Oficial
Resolución 683 Minjusticia 1991

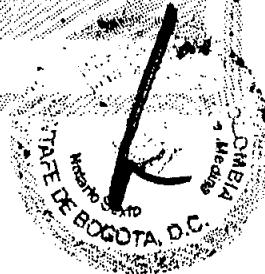
COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA(S) ANTERIOR(ES) FIRMA(S) PUESTA(S) POR

[Signature]

IDENTIFICADOS CON C.C. No.(s)

ES(SON) AUTENTICA(S)

SANTAFE DE BOGOTA, 17 MAR 1998



NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

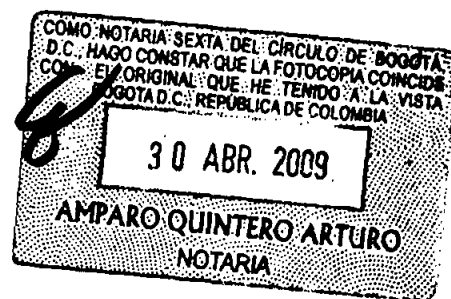
98 MAR 18 AMV 56

JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.

MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

022686

CUYA FIRMA APARECE EN
DOCUMENTO DESEMPEÑAR
LAS FUNCIONES INDICADAS



14

CAVELIER

ABOGADOS

TENET ®
CABLES: CAVELEYES
TELEX: 45479 CAVE-CO
TELEX: (23) 7407375 CAVE-UC

EDIFICIO SISKI
CARRERA 4 No. 72 - 35
BOGOTÁ 8, COLOMBIA

TELEFONOS: (57) (1) 347-36 11
(57) (1) 212-01 00
TELEFAX: (57) (1) 217-92 11
(57) (1) 235-88 50

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

Poderdante: DOW AGROSCIENCES LLC

Poder conferido el: 06-02-98

Yo, GERMAN CAVELIER, obrando en mi calidad de apoderado principal del poderdante arriba mencionado, atentamente manifiesto a Usted que sustituyo el poder que me ha sido conferido en la persona del 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

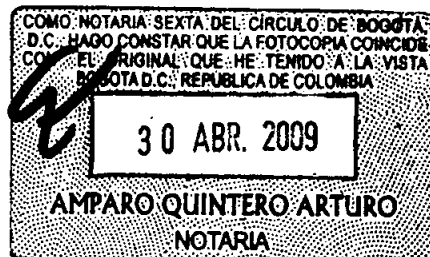
C.C. No. 2.877.924 de Bogotá

Acepto:


EMILIO FERRERO

T.P.A. Nº 31.929

C.C. No. 438.019 de Usaquén



2e-780-2

NOTARIA SEXTA DE BOGOTA

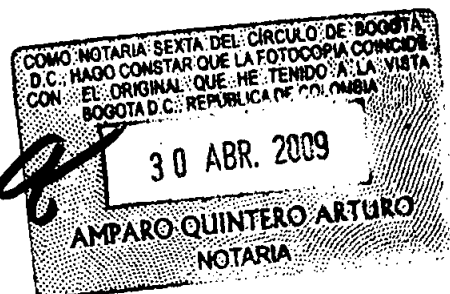
RECONOCIMIENTO Y PRESENTACION PERSONAL

Bogotá, D. C. 25 FEB 1998
Año M, PABLO MENDEZ BARAJAS S.
NOTARIO SEXTO ENCARGADO DEL CIRCULO DE BOGOTA.

Comparecieron

que a(s) comparecieron a(s) C. C.

domiciliado(s) en Bogotá y declararon que la(s) firma(s) que
aparecen(n) en el presente documento es(son) la(s) suya(s) y
que el contenido del mismo es cierto.
En constancia se firma esta Diligencia.



SECRETARY OF STATE
STATE OF INDIANA



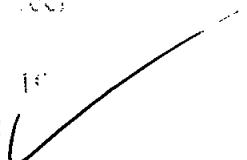
Todd Rokita
Secretary of State

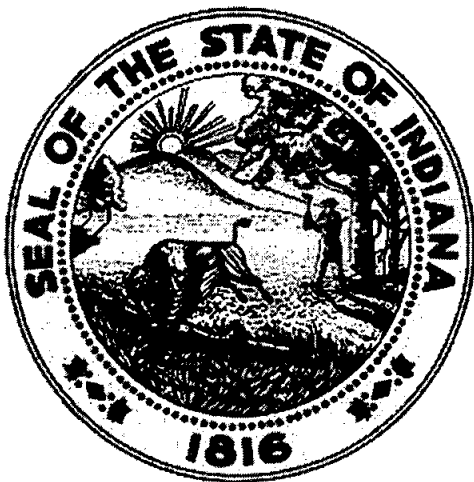
APOSTILLE

(Convention de la Haye du 5 Octobre 1961)

1. Country: United States of America
2. This public document has been signed by *Dena H. Tuchman*
3. acting in the capacity of notary public in & for *Marion* County
4. and bears the seal/stamp of notary public in & for the State of Indiana

CERTIFIED

5. at Indianapolis, Indiana.
6. this the *Eighth* day of *April*, 2009
7. by Secretary of State of Indiana
8. No. A2009 - 4806
9. Seal/Stamp:
10. Signature: 



Todd Rokita

Todd Rokita
Indiana Secretary of State

Effective May 1, 2003 all apostilles from the Indiana Secretary of State will have an electronically printed seal.

tdove

2262 16.

TRUE COPY

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME,

I Do Hereby Certify that the annexed document(s) are TRUE COPIES of the original document(s) which I have compared at Indianapolis, Indiana 46268, United States of America.

Signed this 27th day of March, 20 09

Melanie S. Bradley
Melanie S. Bradley

NOTARIAL CERTIFICATE

UNITED STATES OF AMERICA)
STATE OF INDIANA) SS
County/Parish of Marion)

On this 27th day of March, 20 09 personally
appeared before me,

Melanie S. Bradley

known or identified to me to be the individual who executed the foregoing document and acknowledged the same as a free act and deed for uses and purposes therein expressed.

SEAL

Dena H. Tuchman
Notary Public
DENA H. TUCHMAN
NOTARY PUBLIC, MARION COUNTY, INDIANA
MY COMMISSION EXPIRES NOVEMBER 2, 2012

ment 110 is in the ENGLISH language and has the same meaning in other languages with the same 110 number and R/Date.

ment 110 is in the ENGLISH language and has the same meaning in other languages with the same 110 number and R/Date.

ment 110 is in the ENGLISH language and has the same meaning in other languages with the same 110 number and R/Date.

110 (R. 5/97)

INDIVIDUAL ASSIGNMENT AND INVENTOR'S DECLARATION

(with Priority Rights)

I hereby believe I am/we are the original, first and sole/joint inventor(s) of the subject matter which is embraced by and for which a patent is sought on invention entitled: **USE OF N-SUBSTITUTED SULFOXIMINES FOR CONTROL OF INVERTEBRATE PESTS**

which invention was made and invented by me/us out of and in the course of my/our employment with my/our respective employers as stated below my/our name(s). I/we acknowledge that I/we hold the invention and all patent and other rights and powers obtainable or exercisable in respect thereof in trust for our respective employers. As trustee(s), and for good and valuable consideration and/or the remuneration received for my/our work, I/we sell, assign and transfer unto:

Dow AgroSciences LLC
9330 Zionsville Road
Indianapolis, Indiana 46268-1054

a corporation organized and existing under the laws of the State of **Delaware** (hereinafter referred to as the "Assignee"); my/our entire right, title and interest throughout the world, in and to the invention and all rights and powers to make applications, including provisional applications when permitted by law, for Letters Patent in its own name, or in the name of its designee (or nominee(s)); and all rights and powers to file any corresponding or equivalent applications in any and all countries, including all rights to claim priority under all United States domestic laws, International Convention(s) and Treaties in the name of Assignee, and do hereby authorize Assignee or its designee to insert here the Priority Number, Filing Date, and Filing Country

Priority Number	Filing Date	Filing Country
60/857,709	November 8, 2006	United States of America

of the application, on which the claim for priority will be based; and in and to any Letters Patent that may be issued for the invention in any and all countries. I/we do hereby agree to assist Assignee in the prosecution of the application(s) and in any interference, conflict, opposition or litigation which may arise involving the invention or the patent or patents thereon, and to execute for any and all countries any document relating to applications derived from, corresponding to or equivalent to the above identified application as Assignee may request; and I/we do hereby authorize Assignee or its designee (or nominee(s)) to insert here any corresponding equivalent Application Number, Filing Date, and Filing Country

Application Number	Filing Date	Filing Country
11/704,397	February 9, 2007	United States of America

to the above Priority application of any country where that country's patent property must be identified and entered hereinabove for recordal of this Assignment. I/we authorize Assignee or its designee to translate this Assignment into all languages necessary; and we request that any such Letters Patent be issued to Assignee; and consent to the recordal of this Assignment, or a Notarial True Copy thereof, being under covenant not only that I/we have full power to make the same, but also that such assigned rights are not encumbered by any grant, license, or other right heretofore given.

signed and Declared by me/us:

At: Indianapolis, Indiana United States of America
this 9th day of March, 20 07
Effective as of February 9, 2007

Signature: [Signature]
Full Name: Jim X. Huang
Residence: 1538 Old Mill Circle
Carmel, Indiana 46032
Country: United States of America
Citizenship: United States of America
P.O. Address: Same as residence
Employed By: Dow AgroSciences LLC
Of Country: United States of America

At: Indianapolis, Indiana United States of America
this 12th day of March, 20 07
Effective as of February 9, 2007

Signature: [Signature]
Full Name: Yuanming Zhu
Residence: 13209 Aquamarine Drive
Carmel, Indiana 46033
Country: United States of America
Citizenship: People's Republic of China
P.O. Address: Same as residence
Employed By: Dow AgroSciences LLC
Of Country: United States of America

At: Mobile, Alabama
this 27 day of February, 20 07
Effective as of February 9, 2007

Signature: [Signature]
Full Name: Richard B. Rogers
Residence: 250 Saint Anthony Street
Mobile, Alabama 36603
Country: United States of America
Citizenship: United States of America
P.O. Address: Same as residence
Employed By: (retired from) Dow AgroSciences LLC
Of Country: United States of America

At: Indianapolis, Indiana United States of America
this 12th day of March, 20 07
Effective as of February 9, 2007

Signature: [Signature]
Full Name: Michael R. Loso
Residence: 11439 Sutton Place Drive
Carmel, Indiana 46032
Country: United States of America
Citizenship: United States of America
P.O. Address: Same as residence
Employed By: Dow AgroSciences LLC
Of Country: United States of America

Additional names and signatures are attached.

At: Indianapolis, Indiana United States of America
 this 12th day of March, 20 07
 Effective as of February 9, 2007

Signature: Robert L. Hill
 Full Name: Robert L. Hill
 Residence: 828 Grace Drive
 Carmel, Indiana 46032
 Country: United States of America
 Citizenship: United States of America
 P.O. Address: Same as residence
 Employed By: Dow AgroSciences LLC
 Of Country: United States of America

At: Indianapolis, Indiana United States of America
 this 12th day of March, 20 07
 Effective as of February 9, 2007

Signature: James D. Thomas
 Full Name: James D. Thomas
 Residence: 7753 Tufton Street
 Fishers, Indiana 46038
 Country: United States of America
 Citizenship: United States of America
 P.O. Address: Same as residence
 Employed By: Dow AgroSciences LLC
 Of Country: United States of America

At: Indianapolis, Indiana United States of America
 this 13 day of March, 20 07
 Effective as of February 9, 2007

Signature: Thomas Meade
 Full Name: Thomas Meade
 Residence: 1141 Huntington Woods Pointe
 Zionsville, Indiana 46077
 Country: United States of America
 Citizenship: United States of America
 P.O. Address: Same as residence
 Employed By: Dow AgroSciences LLC
 Of Country: United States of America

At: Indianapolis, Indiana United States of America
 this 14th day of March, 20 07
 Effective as of February 9, 2007

Signature: James M. Gifford
 Full Name: James M. Gifford
 Residence: 800 North 200 East
 Lebanon, Indiana 46052
 Country: United States of America
 Citizenship: United States of America
 P.O. Address: Same as residence
 Employed By: Dow AgroSciences LLC
 Of Country: United States of America

At: Indianapolis, Indiana United States of America
 this 12th day of March, 20 07
 Effective as of February 9, 2007

Signature: Joseph J. DeMark
 Full Name: Joseph J. DeMark
 Residence: 14269 Chariots Whisper Drive
 Westfield, Indiana 46074
 Country: United States of America
 Citizenship: United States of America
 P.O. Address: Same as residence
 Employed By: Dow AgroSciences LLC
 Of Country: United States of America

At: Indianapolis, Indiana United States of America
 this 12th day of March, 20 07
 Effective as of February 9, 2007

Signature: Benjamin M. Nugent
 Full Name: Benjamin M. Nugent
 Residence: 5325 Michael Court
 Brownsburg, Indiana 46112
 Country: United States of America
 Citizenship: United States of America
 P.O. Address: Same as residence
 Employed By: Dow AgroSciences LLC
 Of Country: United States of America

At: _____
 this _____ day of _____, 20 _____

Signature: _____
 Full Name: _____
 Residence: _____

Country: _____
 Citizenship: _____
 P.O. Address: Same as residence
 Employed By: _____
 Of Country: _____

At: _____
 this _____ day of _____, 20 _____

Signature: _____
 Full Name: _____
 Residence: _____

Country: _____
 Citizenship: _____
 P.O. Address: Same as residence
 Employed By: _____
 Of Country: _____

At: _____
 this _____ day of _____, 20 _____

Signature: _____
 Full Name: _____
 Residence: _____

Country: _____
 Citizenship: _____
 P.O. Address: Same as residence
 Employed By: _____
 Of Country: _____

At: _____
 this _____ day of _____, 20 _____

Signature: _____
 Full Name: _____
 Residence: _____

Country: _____
 Citizenship: _____
 P.O. Address: Same as residence
 Employed By: _____
 Of Country: _____

1220

Melanie S. Bradley
MELANIE S. BRADLEY
NOTARY PUBLIC, MARION COUNTY, INDIANA
MY COMMISSION EXPIRES NOVEMBER 2, 2012

FORM 222

Docket Ref. 65136A

NOTARIAL CERTIFICATE (INDIVIDUAL)

UNITED STATES OF AMERICA)
STATE OF Alabama) SS
County/Parish of Mobile)

On this 27th day of February, 2007, personally appeared

Richard B. Rogers

known or identified to me to be the individual described in and who executed the foregoing document and acknowledged the same as a free act and deed for uses and purposes therein expressed.

SEAL

Notary Public: Virginia Purnan
State/County: Alabama Mobile
My Commission Expires: _____

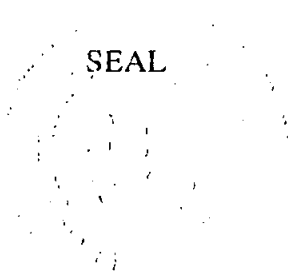
Pres: July 30, 2WF

NOTARIAL CERTIFICATE (Individual)

UNITED STATES OF AMERICA)
STATE OF INDIANA) SS
County/Parish of Marion)

On this 12th day of March, 2007, personally appeared before me,
Robert L. Hill

known or identified to me to be the individual described in and who executed the foregoing document
and acknowledged the same as a free act and deed for uses and purposes therein expressed.

SEAL

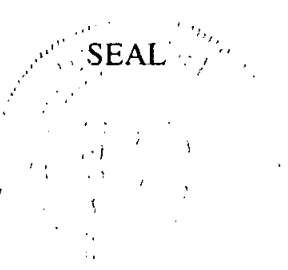
Melanie S. Bradley
MELANIE S. BRADLEY
NOTARY PUBLIC, MARION COUNTY, INDIANA
MY COMMISSION EXPIRES NOVEMBER 2, 2012

NOTARIAL CERTIFICATE (Individual)

UNITED STATES OF AMERICA)
STATE OF INDIANA) SS
County/Parish of Marion)

On this 12th day of March, 2007, personally appeared before me,
James D. Thomas

known or identified to me to be the individual described in and who executed the foregoing document
and acknowledged the same as a free act and deed for uses and purposes therein expressed.

SEAL

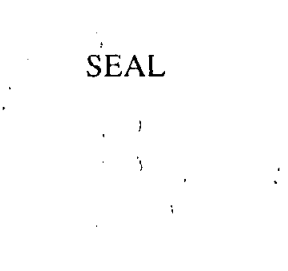
Melanie S. Bradley
MELANIE S. BRADLEY
NOTARY PUBLIC, MARION COUNTY, INDIANA
MY COMMISSION EXPIRES NOVEMBER 2, 2012

NOTARIAL CERTIFICATE (Individual)

UNITED STATES OF AMERICA)
STATE OF INDIANA) SS
County/Parish of Marion)

On this 13th day of March, 2007, personally appeared before me,
Thomas Meade

known or identified to me to be the individual described in and who executed the foregoing document
and acknowledged the same as a free act and deed for uses and purposes therein expressed.

SEAL

Melanie S. Bradley
MELANIE S. BRADLEY
NOTARY PUBLIC, MARION COUNTY, INDIANA
MY COMMISSION EXPIRES NOVEMBER 2, 2012

NOTARIAL CERTIFICATE (Individual)

UNITED STATES OF AMERICA)
STATE OF INDIANA) SS
County/Parish of Marion)

On this 14th day of March, 2007, personally appeared before me,
James M. Gifford

known or identified to me to be the individual described in and who executed the foregoing document
and acknowledged the same as a free act and deed for uses and purposes therein expressed.

SEAL

Melanie S. Bradley
MELANIE S. BRADLEY
NOTARY PUBLIC, MARION COUNTY, INDIANA
MY COMMISSION EXPIRES NOVEMBER 2, 2012

NOTARIAL CERTIFICATE (Individual)

UNITED STATES OF AMERICA)
STATE OF INDIANA) SS
County/Parish of Marion)

On this 12th day of March, 2007, personally appeared before me,
Joseph J. DeMark

known or identified to me to be the individual described in and who executed the foregoing document
and acknowledged the same as a free act and deed for uses and purposes therein expressed.

SEAL

Melanie S. Bradley
MELANIE S. BRADLEY
NOTARY PUBLIC, MARION COUNTY, INDIANA
MY COMMISSION EXPIRES NOVEMBER 2, 2012

NOTARIAL CERTIFICATE (Individual)

UNITED STATES OF AMERICA)
STATE OF INDIANA) SS
County/Parish of Marion)

On this 12th day of March, 2007, personally appeared before me,
Benjamin M. Nugent

known or identified to me to be the individual described in and who executed the foregoing document
and acknowledged the same as a free act and deed for uses and purposes therein expressed.

SEAL

Melanie S. Bradley
MELANIE S. BRADLEY
NOTARY PUBLIC, MARION COUNTY, INDIANA
MY COMMISSION EXPIRES NOVEMBER 2, 2012

TRADUCCIÓN OFICIAL No. 04.28/09b realizada por Diego Vargas, Traductor Oficial, Resolución No. 0001 de 1999 del Ministerio de Justicia y registrado ante el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia.

CASO NO. 65136A US msb

CESIÓN INDIVIDUAL Y DECLARACIÓN DEL INVENTOR
(CON DERECHOS DE PRIORIDAD)

Yo/Nosotros considero/consideramos verdaderamente que soy/somos el(los) inventor(es) originales, primero y único/conjuntos del objeto que abarca y para la cual se solicita una patente para la invención titulada: **USO DE SULFOXIMINAS N-SUSTITUIDAS PARA EL CONTROL DE PLAGAS INVERTEBRADAS**

la cual fue hecha e inventada por mí/nosotros debido y durante el curso de mí/nuestro empleo con nuestros respectivos empleadores como se indica a continuación de nuestros nombres. Yo/Nosotros reconozco (reconocemos) que yo/nosotros tenemos la invención y todos los derechos de patente y demás derechos y poderes obtenibles o ejercibles relativos a la misma en fideicomiso para nuestros respectivos empleadores. Como fideicomisario(s) y por contraprestación legal y valiosa y/o la remuneración recibida por mí/nuestro trabajo, yo/nosotros vendo(vendemos), cedo(cedemos) y transfiero(transferimos) a:

 DIEGO F. VARGAS Z. TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL SPAÑOL - INGLES - INGLES - ESPAÑOL RES. 0001 DE ENERO 4 DE 1999 MINISTERIO DE JUSTICIA	Dow AgroSciences LLC 9330 Zionsville Road Indianápolis, Indiana 46268 Estados Unidos de América
--	---

una compañía de responsabilidad limitada organizada y existente de conformidad con las leyes del Estado de **DELAWARE**, (denominada en adelante el "Cesionario"); todo mí/nuestro derecho, título e interés en todo el mundo, en y a la invención así como los derechos

y facultades para presentar solicitudes, incluyendo las solicitudes provisionales que la ley permita para patentes de invención a nombre suyo o a nombre de su designado (o nominatario(s)); y todos los derechos y facultades para presentar todas las solicitudes correspondientes y equivalentes en cualquier y todos los países, incluyendo todos los derechos para reivindicar prioridad de conformidad con las leyes internas de los Estados Unidos, Convención(es) Internacional(es) y Tratados a nombre del Cesionario y por el presente autorizo/autorizamos al Cesionario o su designado para que inscriba a continuación el número de prioridad, la fecha de presentación y el país de presentación

Número de Prioridad	Fecha de Presentación	País de Presentación
60/857,709	8 de noviembre de 2006	Estados Unidos de América

concerniente a la solicitud fundamento de la reivindicación de prioridad; así como en y a todas las patentes de invención que le puedan ser otorgadas a la invención en cualquier y todos los países. Por el presente me comprometo/nos comprometemos a cooperar con el Cesionario en el trámite de la(s) solicitud(es) así como en cualquier interferencia, conflicto, oposición o litigio que pueda surgir concerniente a la invención o la patente o patentes de la misma y a suscribir para cualquier y todos los países cualquier documento relativo a las solicitudes que se deriven, correspondan a o sean equivalentes a las solicitudes anteriormente mencionadas según lo solicite el Cesionario; y por el presente autorizo/autorizamos al Cesionario, su designando (o nominatario(s)) para que inscriba aquí el número de solicitud, la fecha de presentación y el país de presentación de cualquier equivalente correspondiente


DIEGO F. VARGAS Z.
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLES - INGLES - ESPAÑOL
RES. 0001 DE ENERO 4 DE 1999
MINISTERIO DE JUSTICIA

25

Número de Prioridad	Fecha de Presentación	País de Presentación
11/704,397	9 de febrero de 2007	Estados Unidos de América

de la anterior solicitud prioritaria en donde se requiera identificar y anotar la propiedad de patente de ese país para proceder con el registro de esta cesión. Autorizo/autorizamos al Cesionario o su designado para traducir esta Cesión a todos los idiomas que sean necesarios; y solicitamos que dichas patentes de invención sean expedidas a nombre de dicho Cesionario; y autorizamos la inscripción de esta Cesión o de una copia fiel autenticada ante notario de la misma, garantizando no solo que tengo/tenemos pleno poder para realizar la misma sino también que dichos derechos transferidos no tienen ningún gravamen debido a donación, licencia o algún otro derecho otorgado hasta la fecha.

Suscrito y Declarado por mí/nosotros:

Diego F. Vargava
DIEGO F. VARGAVA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL

En <u>Indianápolis, Indiana, Estados Unidos de América</u>
Hoy <u>9 de Marzo</u> de <u>2007</u>
Vigente a partir del 9 de febrero de 2007
Firma: <u>Firma Ilegible</u>
Nombre completo: Jim X. Huang
Domicilio: 1538 Old Mill Circle
Carmel, Indiana 46032
País: Estados Unidos de América
Ciudadanía: Estados Unidos de América
Dirección Correo: Igual al domicilio
Empleado de: Dow AgroSciences LLC
Del País: Estados Unidos de América

En <u>Indianápolis, Indiana, Estados Unidos de América</u>
Hoy <u>12 de Marzo</u> de <u>2007</u>
Vigente a partir del 9 de febrero de 2007
Firma: <u>Firma Ilegible</u>
Nombre completo: Yuanming Zhu
Domicilio: 13209 Aquamarine Drive
Carmel, Indiana 46033
País: Estados Unidos de América
Ciudadanía: Estados Unidos de América
Dirección Correo: Igual al domicilio
Empleado de: Dow AgroSciences LLC
Del País: Estados Unidos de América

En <u>Mobile, Alabama</u>
Hoy <u>27 de Febrero</u> de <u>2007</u>
Vigente a partir del 9 de febrero de 2007
Firma: <u>Firma Ilegible</u>
Nombre completo: Richard B. Rogers
Domicilio: 250 Saint Anthony Street
Mobile, Alabama 36603
País: Estados Unidos de América
Ciudadanía: Estados Unidos de América
Dirección Correo: Igual al domicilio
Empleado: (retirado de) Dow AgroSciences LLC
Del País: Estados Unidos de América

En <u>Indianápolis, Indiana, Estados Unidos de América</u>
Hoy <u>12 de Marzo</u> de <u>2007</u>
Vigente a partir del 9 de febrero de 2007
Firma: <u>Firma Ilegible</u>
Nombre completo: Michael R. Loso
Domicilio: 11439 Sutton Place Drive
Carmel, Indiana 46032
País: Estados Unidos de América
Ciudadanía: Estados Unidos de América
Dirección Correo: Igual al domicilio
Empleado de: Dow AgroSciences LLC
Del País: Estados Unidos de América

En Indianápolis, Indiana, Estados Unidos de América
Hoy 12 de Marzo de 2007
Vigente a partir del 9 de febrero de 2007
Firma: Firma Ilegible
Nombre completo: Robert L. Hill
Domicilio: 828 Grace Drive
Carmel, Indiana 46032
País: Estados Unidos de América
Ciudadanía: Estados Unidos de América
Dirección Correo: Igual al domicilio
Empleado de: Dow AgroSciences LLC
Del País: Estados Unidos de América

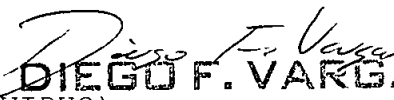
En Indianápolis, Indiana, Estados Unidos de América
Hoy 12 de Marzo de 2007
Vigente a partir del 9 de febrero de 2007
Firma: Firma Ilegible
Nombre completo: James D. Thomas
Domicilio: 7753 Tufton Stret
Fishers, Indiana 46038
País: Estados Unidos de América
Ciudadanía: Estados Unidos de América
Dirección Correo: Igual al domicilio
Empleado de: Dow AgroSciences LLC
Del País: Estados Unidos de América

En Indianápolis, Indiana, Estados Unidos de América
Hoy 13 de Marzo de 2007
Vigente a partir del 9 de febrero de 2007
Firma: Firma Ilegible
Nombre completo: Thomas Meade
Domicilio: 1141 Huntington Woods Pointe
Zionsville, Indiana 46077
País: Estados Unidos de América
Ciudadanía: Estados Unidos de América
Dirección Correo: Igual al domicilio
Empleado de: Dow AgroSciences LLC
Del País: Estados Unidos de América

En Indianápolis, Indiana, Estados Unidos de América
Hoy 14 de Marzo de 2007
Vigente a partir del 9 de febrero de 2007
Firma: Firma Ilegible
Nombre completo: James M. Gifford
Domicilio: 800 North 200 East
Lebanon, Indiana 46052
País: Estados Unidos de América
Ciudadanía: Estados Unidos de América
Dirección Correo: Igual al domicilio
Empleado de: Dow AgroSciences LLC
Del País: Estados Unidos de América

En Indianápolis, Indiana, Estados Unidos de América
Hoy 12 de Marzo de 2007
Vigente a partir del 9 de febrero de 2007
Firma: Firma Ilegible
Nombre completo: Joseph J. DeMark
Domicilio: 14269 Chariots Whisper Drive
Westfield, Indiana 46074
País: Estados Unidos de América
Ciudadanía: Estados Unidos de América
Dirección Correo: Igual al domicilio
Empleado de: Dow AgroSciences LLC
Del País: Estados Unidos de América

En Indianápolis, Indiana, Estados Unidos de América
Hoy 12 de Marzo de 2007
Vigente a partir del 9 de febrero de 2007
Firma: Firma Ilegible
Nombre completo: Benjamin M. Nugent
Domicilio: 5325 Michael Court
Brownsburg, Indiana 46112
País: Estados Unidos de América
Ciudadanía: Estados Unidos de América
Dirección Correo: Igual al domicilio
Empleado de: Dow AgroSciences LLC
Del País: Estados Unidos de América


DIEGO F. VARGAS Z.

CERTIFICADO NOTARIAL (INDIVIDUO)
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLÉS - INGLÉS - ESPAÑOL

RES. 0001 DE ENERO 4 DE 1999

MINISTERIO DE JUSTICIA

ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA)
ESTADO DE INDIANA)
Condado/Distrito de Marion)

) Declaración Juramentada

Hoy 9 de Marzo de 2007, compareció personalmente ante mí

Jim X. Huang

a quién conozco o se identificó como el individuo descrito en y
quién suscribió el anterior documento y reconoció el mismo como un
acto libre para los usos y propósitos expresados en este.

SELLO

Firma Ilegible
MELANIE S. BRADLEY
NOTARIO PÚBLICO, CONDADO DE MARION, INDIANA
MÍ COMISIÓN VENCE EN NOVIEMBRE 2 DE 2012

CERTIFICADO NOTARIAL (INDIVIDUO)

ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA)
ESTADO DE INDIANA) Declaración Juramentada
Condado/Distrito de Marion)

Hoy 12 de Marzo de 2007, compareció personalmente ante mí

Yuanming Zhu

a quién conozco o se identificó como el individuo descrito en y
quién suscribió el anterior documento y reconoció el mismo como un
acto libre para los usos y propósitos expresados en este.

SELLO

Firma Ilegible
MELANIE S. BRADLEY
NOTARIO PÚBLICO, CONDADO DE MARION, INDIANA
MÍ COMISIÓN VENCE EN NOVIEMBRE 2 DE 2012


DIEGO F. VARGAS

CERTIFICADO NOTARIAL (INDIVIDUO) TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLÉS - INGLÉS - ESPAÑOL
RES. 0001 DE ENERO 4 DE 1999
MINISTERIO DE JUSTICIA

ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA)
ESTADO DE INDIANA) Declaración Juramentada
Condado/Distrito de Marion)

Hoy 12 de Marzo de 2007, compareció personalmente ante mí

Michael R. Loso

a quién conozco o se identificó como el individuo descrito en y
 quién suscribió el anterior documento y reconoció el mismo como un
 acto libre para los usos y propósitos expresados en este.

SELLO

Firma Ilegible
 MELANIE S. BRADLEY
 NOTARIO PÚBLICO, CONDADO DE MARION, INDIANA
 MÍ COMISIÓN VENCE EN NOVIEMBRE 2 DE 2012

CERTIFICADO NOTARIAL (INDIVIDUO)

ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA)
 ESTADO DE Alabama) Declaración Juramentada
 Condado/Distrito de Mobile)

Hoy 27 de Febrero de 2007, compareció personalmente ante mí

Richard B. Rogers

a quién conozco o se identificó como el individuo descrito en y
 quién suscribió el anterior documento y reconoció el mismo como un
 acto libre para los usos y propósitos expresados en este.

SELLO

Firma Ilegible
 Notario Público: Virginia Dunnar
 Estado/Condado: Alabama / Mobile
 Mí Comisión Vence: 30 de julio de 2008

Diego F. Vargaz
DIEGO F. VARGAZ

CERTIFICADO NOTARIAL (INDIVIDUO) TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
 ESPAÑOL - INGLES - INGLES - ESPAÑOL
 RES. 0001 DE ENERO 4 DE 1999
 MINISTERIO DE JUSTICIA

ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA)
 ESTADO DE INDIANA) Declaración Juramentada
 Condado/Distrito de Marion)

Hoy 12 de Marzo de 2007, compareció personalmente ante mí

Robert L. Hill

a quién conozco o se identificó como el individuo descrito en y
 quién suscribió el anterior documento y reconoció el mismo como un
 acto libre para los usos y propósitos expresados en este.

SELLO

Firma Ilegible

MELANIE S. BRADLEY
NOTARIO PÚBLICO, CONDADO DE MARION, INDIANA
MÍ COMISIÓN VENCE EN NOVIEMBRE 2 DE 2012

CERTIFICADO NOTARIAL (INDIVIDUO)

ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA)
ESTADO DE INDIANA) Declaración Juramentada
Condado/Distrito de Marion)

Hoy 12 de Marzo de 2007, compareció personalmente ante mí
James D. Thomas

a quién conozco o se identificó como el individuo descrito en y
quién suscribió el anterior documento y reconoció el mismo como un
acto libre para los usos y propósitos expresados en este.

SELLO

Firma Ilegible

MELANIE S. BRADLEY
NOTARIO PÚBLICO, CONDADO DE MARION, INDIANA
MÍ COMISIÓN VENCE EN NOVIEMBRE 2 DE 2012

CERTIFICADO NOTARIAL (INDIVIDUO)

ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA)
ESTADO DE INDIANA) Declaración Juramentada
Condado/Distrito de Marion)

Diego F. Vargas
DIEGO F. VARGAS Z
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLES - INGLES - ESPAÑOL
RES. 0001 DE ENERO 4 DE 1999
MINISTERIO DE JUSTICIA

Hoy 13 de Marzo de 2007, compareció personalmente ante mí
Thomas Meade

a quién conozco o se identificó como el individuo descrito en y
quién suscribió el anterior documento y reconoció el mismo como un
acto libre para los usos y propósitos expresados en este.

SELLO

Firma Ilegible

MELANIE S. BRADLEY
NOTARIO PÚBLICO, CONDADO DE MARION, INDIANA
MÍ COMISIÓN VENCE EN NOVIEMBRE 2 DE 2012

CERTIFICADO NOTARIAL (INDIVIDUO)

ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA)
ESTADO DE INDIANA) Declaración Juramentada
Condado/Distrito de Marion)

Hoy 14 de Marzo de 2007, compareció personalmente ante mí
James M. Gifford

a quién conozco o se identificó como el individuo descrito en y
quién suscribió el anterior documento y reconoció el mismo como un
acto libre para los usos y propósitos expresados en este.

SELLO Firma Ilegible
MELANIE S. BRADLEY
NOTARIO PÚBLICO, CONDADO DE MARION, INDIANA
MÍ COMISIÓN VENCE EN NOVIEMBRE 2 DE 2012

CERTIFICADO NOTARIAL (INDIVIDUO)

ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA)
ESTADO DE INDIANA) Declaración Juramentada
Condado/Distrito de Marion)


DIEGO F. VARGAS Z
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLES - INGLES - ESPAÑOL
RES. 0001 DE ENERO 4 DE 1999
MINISTERIO DE JUSTICIA

Hoy 12 de Marzo de 2007, compareció personalmente ante mí
Joseph J. DeMark

a quién conozco o se identificó como el individuo descrito en y
quién suscribió el anterior documento y reconoció el mismo como un
acto libre para los usos y propósitos expresados en este.

SELLO Firma Ilegible
MELANIE S. BRADLEY
NOTARIO PÚBLICO, CONDADO DE MARION, INDIANA
MÍ COMISIÓN VENCE EN NOVIEMBRE 2 DE 2012

CERTIFICADO NOTARIAL (INDIVIDUO)

ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA)
ESTADO DE INDIANA) Declaración Juramentada
Condado/Distrito de Marion)

Hoy 12 de Marzo de 2007, compareció personalmente ante mí

Benjamin M. Nugent

a quién conozco o se identificó como el individuo descrito en y
quién suscribió el anterior documento y reconoció el mismo como un
acto libre para los usos y propósitos expresados en este.

SELLO

Firma Ilegible
MELANIE S. BRADLEY
NOTARIO PÚBLICO, CONDADO DE MARION, INDIANA
MÍ COMISIÓN VENCE EN NOVIEMBRE 2 DE 2012

Dow AgroSciences LLC Caso No.: **65136A CO**

COPIA FIEL

A TODOS AQUELLOS A QUIENES ESTOS PRESENTES LLEGAREN,

Por el presente certifico que el (los) documento(s) anexo(s)
es(son) COPIAS FIELES de el(los) documento(s) originales, los
cuales he comparado en Indianápolis, Indiana 46268, Estados Unidos
de América.

Firmado hoy 27 de marzo de 2009

Firma Ilegible
Melanie S. Bradley

CERTIFICADO NOTARIAL

Diego F. Vargas
DIEGO F. VARGAS Z.
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLES - INGLES - ESPAÑOL
RES. 0001 DE ENERO 4 DE 1999
MINISTERIO DE JUSTICIA

ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA)
ESTADO DE INDIANA) DECLARACIÓN JURAMENTADA
Condado/Distrito de Marion)

Hoy 27 de marzo de 2009, compareció personalmente ante mí,

Melanie S. Bradley

a quién conozco o quien se identificó ante mí como la persona que
suscribió el anterior documento y quién reconoció que el mismo fue
un acto libre para los usos y propósitos expresados en él.

32

SELLO

Firma Ilegible

Notario Público
DENA H. TUCHMAN
NOTARIO PÚBLICO, CONDADO DE MARION, INDIANA
MÍ COMISIÓN VENCE 2 DE NOVIEMBRE DE 2012

SECRETARIO DE ESTADO

ESTADO DE INDIANA

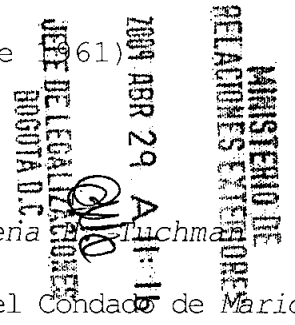


Todd Rokita
Secretario de Estado

APOSTILLE

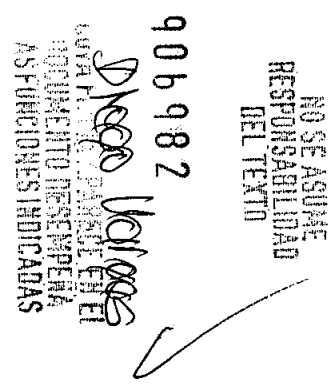
(Convention de la Haye du 5 Octubre 1961)

1. País: Estados Unidos de América
2. Este documento público ha sido firmado por Dena H. Tuchman
3. actuando en calidad de Notario Público en y para el Condado de Marion
4. lleva el sello/estampilla de Notario Público en & para el Estado de Indiana



Certificado

5. en Indianápolis, Indiana
6. el ocho de abril de 2009
7. por el Secretario de Estado de Indiana
8. No. A2009- 4806
9. Sello/estampilla:



10. Firma:

Firma ilegible

Todd Rokita

Secretario de Estado de Indiana



A partir del 1 de mayo de 2003, todas las apostilles del Secretario de Estado de Indiana tendrán un sello impreso electrónicamente.

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

DVZ\DVZ\ID-148779\WPCL002H\COLO 10975-841-024-4

Diego F. Vargas
DIEGO F. VARGAS Z.

TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLES - INGLES-ESPAÑOL

RES. 0001 DE ENERO 4 DE 1999

MINISTERIO DE JUSTICIA

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

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
15 May 2008 (15.05.2008)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2008/057130 A1

(51) International Patent Classification:

A01N 47/24 (2006.01) A01N 51/00 (2006.01)
A01N 47/40 (2006.01) A01P 7/00 (2006.01)

East, Lebanon, IN 46052 (US). **DEMARK, Joseph, J.**;
14269 Chariots Whisper Drive, Westfield, Indiana 46074
(US). **NUGENT, Benjamin, M.**; 5325 Michael Court,
Brownsburg, IN 46112 (US).

(21) International Application Number:

PCT/US2007/003785

(74) **Agent: MIXAN, Craig, E.**; Dow Agrosciences LLC, 9330
Zionsville Road, Indianapolis, IN 46268 (US).

(22) International Filing Date: 9 February 2007 (09.02.2007)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/857,709 8 November 2006 (08.11.2006) US

(71) Applicant: **DOW AGROSCIENCES LLC** [US/US];
9330 Zionsville Road, Indianapolis, IN 46268-1054 (US).

(72) Inventors: **HUANG, Jim, X.**; 1538 Old Mill Circle,
Carmel, Indiana 46032 (US). **ZHU, Yuanming**; 13209
Aquamarine Drive, Carmel, IN 46033 (US). **ROGERS,**
Richard, B.; 250 Saint Anthony Street, Mobile, AL 36603
(US). **LOSO, Michael, R.**; 11439 Sutton Place Drive,
Carmel, IN 46032 (US). **HILL, Robert, L.**; 828 Grace
Drive, Carmel, India 46032 (US). **THOMAS, James, D.**;
7753 Tufon Street, Fishers, Indiana 46038 (US). **MEADE,**
Thomas; 141 Huntington Woods Pointe, Zionsville, IN
46077 (US). **GIFFORD, James, Michael**; 800 North 200

(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, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS,
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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



WO 2008/057130 A1

(54) Title: USE OF *N*-SUBSTITUTED SULFOXIMINES FOR CONTROL OF INVERTEBRATE PESTS

(57) Abstract: Methods to control certain invertebrates including insects in agricultural, urban, animal health, and industrial systems by directly or systemically applying to a locus where control is desired an effective amount of a compound of *N*- substituted sulfoximines.

USE OF *N*-SUBSTITUTED SULFOXIMINES FOR CONTROL OF
INVERTEBRATE PESTS

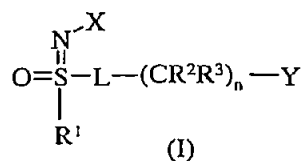
This application claims the benefit of United States Provisional
Application Serial Number 60/857,709 filed on November 8, 2006.

5 The present invention concerns using *N*-substituted sulfoximines to control
invertebrate pests. This invention also includes agricultural and/or nonagricultural
applications suitable for the compounds, compositions containing the compounds,
and methods of controlling invertebrate pest using the compounds.

10 The development of resistance to some insecticides, including DDT, the
carbamates, the organophosphates and the pyrethroids, is well known. The
introduction of neonicotinoid insecticides has provided growers with invaluable
new tools for managing some of the world's most destructive crop pests, primarily
those of the orders Homoptera and Coleoptera, including species with a long
history of resistance to earlier-used products. Imidacloprid was the first major
15 active ingredient of the neonicotinoid class to reach the market. Research on
molecules with a similar structure containing the 6-chloro-3-pyridylmethyl moiety
led to acetamiprid, nitenpyram and thiacloprid. The substitution of the
chloropyridinyl moiety by a chlorothiazolyl group resulted in a second subgroup
of neonicotinoid insecticides including clothianidin and thiamethoxam. Although
20 these neonicotinoids have proved relatively resilient to the development of
resistance, the susceptibility of *Myzus persicae* may vary up to 20-fold between
populations (Foster *et al.*, 2003 *Pest Manag Sci.* 59: 166-173; Nauen and
Denholm, 2005 *Arch Insect Biochem Physiol.* 58:200-215). Stronger resistance
has been confirmed in some populations of sweet potato whitefly, *Bemisia tabaci*.
25 During the late 1990s, resistant species increased in potency with more recently-
collected strains of this whitefly - exhibiting more than 100-fold resistance to

imidacloprid, and comparable levels of resistance to thiamethoxam and acetamiprid (Elbert and Nauen, 2000 *Pest Manag Sci.* 56: 60-64; Rauch and Nauen, 2003 *Arch Insects Biochem Physiol.* 54: 165-176; Gorman *et al.*, 2003 *Proc BCPC Intl Cong: Crop Science & Technology.* 2: 783-788). Resistance to imidacloprid
5 has also been found in another key target species, Colorado potato beetle (*Leptinotarsa decemlineata*, CPB). Currently there are 42 active ingredients across several classes, including organophosphates, carbamates and pyrethroids, with reported resistance in CPB (Whalon *et al.*, 2006 MSU database of pesticide resistance <http://www.cips.msu.edu/resistance/rmdb>). Imidacloprid was the only
10 registered neonicotinoid insecticide for CPB control in the potato-growing regions of USA until 2002 when thiamethoxam (and later other neonicotinoids) were introduced to control CPB. High levels of resistance to imidacloprid were found in adult CPB from Long Island, NY, and cross-resistance was seen to all the commercial neonicotinoids tested (Mota-Sanchez *et al.*, 2006 *Pest Manag Sci.* 62:
15 30-37). Therefore a need exists for new pesticides, and particularly for compounds that have new or atypical modes of action, or compounds that possess sufficient potency and special attributes allowing effective control of pests in agricultural, urban and/or animal health systems through versatile approaches such as spray, seed treatment, irrigation, bait and the like.

20 This invention concerns controlling invertebrate pests in agricultural, urban, animal health, and industrial systems by directly or systemically applying to a locus where control is desired an effective amount of a compound of formula (I)



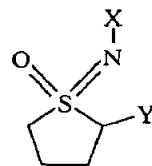
25 wherein

wherein

X represents CN; and

R² and R³ independently represent hydrogen or methyl.

(3) Compounds of formula (I) wherein R¹, S and L taken together
 5 form a standard 5-membered ring and n = 0, i.e., having the structure

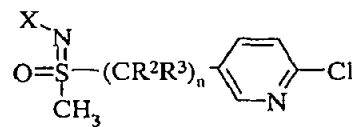


wherein

X represents CN; and

Y represents 6-halopyridin-3-yl.

10 (4) Compounds of formula (I) wherein R¹ represents CH₃, L represents a single bond and Y represents 6-chloropyridin-3-yl, i.e., having the structure



wherein

15 X represents CN;

R² and R³ independently represent hydrogen or methyl; and

n=1-3.

38

It will be appreciated by those skilled in the art that the most preferred compounds are generally those which are comprised of combinations of the above preferred classes.

The invention provides specific uses of compounds of formula (I) which
5 will be described in detail hereinafter.

Throughout this document, all temperatures are given in degrees Celsius, and all percentages are weight percentages unless otherwise stated.

Unless specifically limited otherwise, the term alkyl (including derivative terms such as alkoxy), as used herein, include straight chain, branched chain, and
10 cyclic groups. Thus, typical alkyl groups are methyl, ethyl, 1-methylethyl, propyl, 1,1-dimethylethyl, and cyclopropyl. The term halogen includes fluorine, chlorine, bromine, and iodine.

The compounds of this invention can exist as one or more stereoisomers. The various stereoisomers include geometric isomers, diastereomers and
15 enantiomers. Thus the compounds of the present invention include racemic mixtures, individual stereoisomers and optically active mixtures. It will be appreciated by those skilled in the art that one stereoisomer may be more active than the others. Individual stereoisomers and optically active mixtures may be obtained by selective synthetic procedures, by conventional synthetic procedures
20 using resolved starting materials or by conventional resolution procedures.

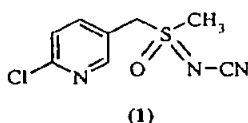
Methods for the preparation of sulfoximines have been previously disclosed in US Patent Publication 2005/0228027.

Examples

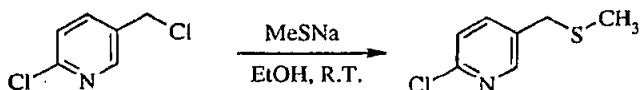
Examples I-III. Preparation of *N*-substituted sulfoximines

Sulfoximines I-III are prepared by methods previously disclosed in US
5 Patent Publication 2005/0228027.

Example I. Preparation of [(6-Chloropyridin-3-yl)methyl](methyl)oxido- λ^4 -sulfanylidene cyanamide (1)



10 (A)

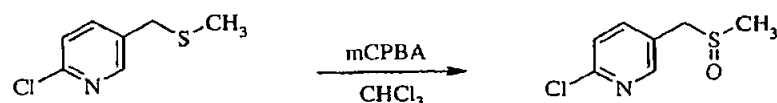


A solution of 5-chloromethyl-2-chloropyridine (8.1 g, 50 mmol) in ethanol
(50 mL) was added to a suspension of sodium thiomethoxide solid (4.2 g, 60
15 mmol) in 100 mL ethanol under stirring. An exothermic reaction was observed
during the addition and the mixture was then stirred at room temperature
overnight.

The solvent ethanol was removed under reduced pressure and the residue
was re-dissolved in ether-EtOAc solvent and mixed with brine. The two phases
20 were separated and the organic layer was dried over anhydrous Na_2SO_4 , filtered,
concentrated and purified by briefly passing through a silica gel plug by elution
with 40% EtOAc in hexane to give 8.14 g of 2-chloro-5-[(methylthio)methyl]-
pyridine as a colorless oil in 94% yield. The product was analytically pure and

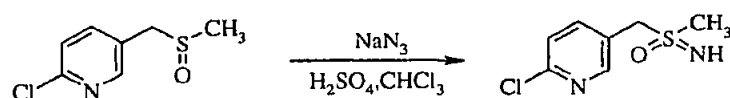
directly used for the next step reaction. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.28 (dd, 1H), 7.65 (dd, 1H), 7.30 (d, 1H), 3.63 (s, 2H), 2.00 (s, 3H).

(B)



5 To a solution of 2-chloro-5-[(methylthio)methyl]pyridine (7.60 g, 40 mmol) in chloroform (100 mL) cooled in ice-water bath was added a solution of 70-75% *m*-chloroperbenzoic acid (*m*CPBA, 10.51 g, *ca* 44 mmol) in chloroform (110 mL) over a period of 1.5 h under stirring. The stirring was continued for another 1 h at 0 °C. Methanol (12 mL) was added to the mixture, which was then
10 bubbled with ammonia gas to precipitate the benzoic acid and the extra *m*CPBA, if any. TLC showed there was small amount of unreacted starting material in the reaction mixture. Most of the ammonium salt was removed by filtration. The filtrate was concentrated before it was loaded onto a Et_3N -treated silica gel plug, and was eluted with 10% MeOH in CH_2Cl_2 to give 7.6 g of the 2-chloro-5-
15 [(methylsulfinyl)methyl]pyridine (92% yield) as a colorless oil that turned into a white solid upon drying *in vacuo*, m.p. 72-74 °C. LC-MS (ELSD): mass calcd for $\text{C}_7\text{H}_8\text{ClNOS}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 190.67. Found: 190.21.

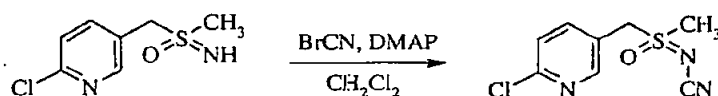
(C)



20 To a stirred mixture of 2-chloro-5-[(methylsulfinyl)methyl]pyridine (7.34 g, 39 mmol) and sodium azide (4.04 g, 62 mmol) in chloroform (80 mL) cooled to 0 °C was slowly added sulfuric acid at a rate such that the temperature did not rise above 8 °C. After the addition was over, the ice-water bath was removed and the
25 mixture was heated at 55 °C for 2.5 h.

The solvent was decanted into a separation funnel and the sticky residue was stirred and dissolved in water. After a few minutes, the aqueous mixture was made basic to pH 8 by slowly adding solid Na_2CO_3 and then saturated with solid NaCl . The extra salt was removed by filtration (a portion of the filtrate was
 5 sucked into trap and was not recovered) and the filtrate was extracted with CH_2Cl_2 three times. The combined organic layer was dried over Na_2SO_4 , filtered, concentrated and the residue was triturated in CH_2Cl_2 -ether (1:10, v/v) solvent. The white solid was filtered, washed with CH_2Cl_2 -ether (1:10, v/v) and dried to give 2.70 g 2-chloro-5-[(methylsulfonimidoyl)methyl]pyridine (34%) as a white
 10 solid, m.p. 134.5-136 °C. LC-MS (ELSD): mass calcd for $\text{C}_7\text{H}_9\text{ClN}_2\text{OS}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 203.67. Found: 203.22.

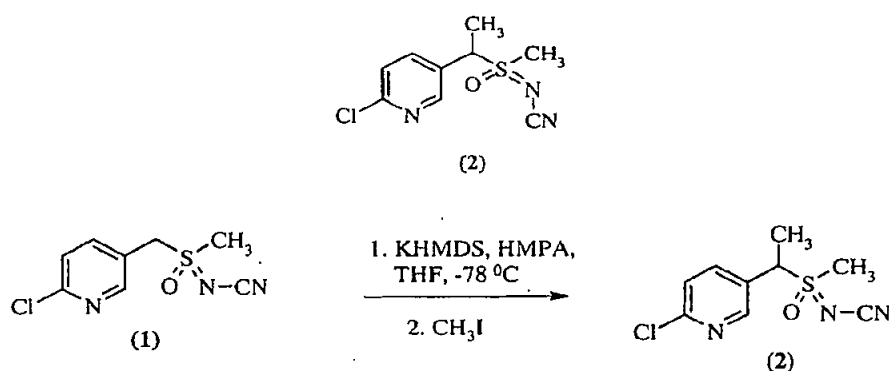
(D)



To a stirred mixture of 2-chloro-5-[(methylsulfonimidoyl)methyl]pyridine (2.04 g, 10 mmol) and 4-dimethylaminopyridine (DMAP, 1.22 g, 10 mmol) in CH_2Cl_2 (15 mL) was added cyanogen bromide (5.0 mL, 15 mmol). An exothermic reaction was observed. The resulting solution was stirred at room temperature for 2 h and quenched with 2 N aqueous HCl solution. After
 15 separation of the two phases, the aqueous layer was extracted with CH_2Cl_2 three times. The combined organic layer was dried over Na_2SO_4 , filtered, concentrated, and purified on silica gel using 5% MeOH in CH_2Cl_2 as eluent to give 1.51 g of [(6-chloropyridin-3-yl)methyl](methyl)oxido- λ^4 -sulfanylidene cyanamide (**1**) in 66% yield as a greenish oil which turned into a greenish solid while being dried
 20 under vacuum, m.p. 115-117 °C. ^1H NMR (300 MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$) δ 8.49 (d, 1H), 7.96 (dd, 1H), 7.55 (d, 1H), 4.98 (s, 2H), 3.40 (s, 3H). ^{13}C NMR (300

MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$) δ 153.6, 152.7, 143.2, 125.8, 123.1, 113.2, 57.86, 39.97.
 LC-MS (ELSD): mass calcd for $\text{C}_8\text{H}_8\text{ClN}_3\text{OS}$ $[\text{M}-\text{H}]^+$ 228.68. Found.228.19

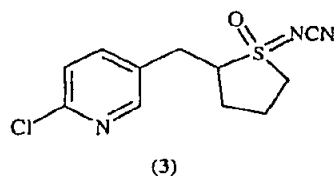
Example II. Preparation of [1-(6-chloropyridin-3-yl)ethyl](methyl)oxido- λ^4 -sulfanylidenecyanamide (2)



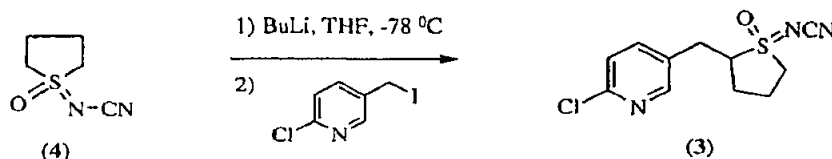
To a solution of *N*-cyanosulfoximine (1) (0.34 g, 1.5 mmol) and hexamethyl phosphoramide (HMPA) (0.14 mL, 0.8 mmol) in 15 mL anhydrous tetrahydrofuran (THF) was added dropwise a solution of 0.5 M potassium bis(trimethylsilyl)amide (KHMDS) in toluene (3.6 mL, 1.8 mmol) at -78 °C. After 45 min, iodomethane (0.11 mL, 1.8 mmol) was added in one portion *via* a syringe. Ten minutes later, the temperature was allowed to rise to 0 °C. After stirring for 1.5 h., the reaction was quenched with saturated aqueous NH_4Cl , diluted with brine and extracted with CH_2Cl_2 three times. The combined organic layer was dried over Na_2SO_4 , filtered and concentrated. The residue was first purified on silica gel twice, first time eluted with 2% MeOH in CH_2Cl_2 (v/v) and the second time with 9% acetone in CH_2Cl_2 (v/v) to give 0.217 g of mono methylated *N*-cyano sulfoximine (2) in 60% yield ($[\text{M}-\text{H}]^+ = 242, 244$) as a mixture of diastereomers. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.47 (m, 1H), 7.88 (m, 1H), 7.48 (m, 1H), 4.63 (q, 1H), 3.11 & 3.10 (m, 3H), 1.98 (m, 3H). ^{13}C NMR (300 MHz, d_6 -DMSO) δ 151.46 & 151.22, 140.80 & 140.64, 127.55 & 127.31,

124.60 & 124.58, 112.27 & 111.96, 62.31 & 62.25, 37.68 & 37.47m 13.34 & 13.29.
 LC-MS (ELSD): mass calcd for $C_9H_{10}ClN_3OS$ $[M-H]^+$ 243.72. Found 242.21.

Example III. Preparation of 2-[(6-chloropyridin-3-yl)methyl]-1-oxidotetrahydro-1H-1- λ^4 -thien-1-ylidenecyanamide (3).



5 The starting material 1-oxidotetrahydro-1H-1- λ^4 -thien-1-ylidenecyanamide (4) was prepared from tetrahydrothiophene-1-oxide by a two-step procedure as described in Example I, steps (C) and (D): imination of the sulfoxides with sodium azide and N-cyanation of the resulting sulfoximine with cyanogen
 10 bromide. ^{13}C NMR ($CDCl_3$): 112.3, 52.9.



To a solution of N-cyano sulfoximine (0.164 g, 1.0 mmol) in 8 mL THF was added 2.5 M BuLi in hexane (0.44 mL, 1.1 mmol) at $-78^\circ C$. After 1h, a suspension of 2-chloro-5-iodomethylpyridine in 3 mL THF was added in one
 15 portion via a syringe. After 30 min, the mixture was stirred at room temperature for 3 hrs. The reaction was quenched with ammonium chloride and worked up. The crude product was first loaded onto a silica gel column eluted with 5% MeOH in CH_2Cl_2 , followed by reverse-phase preparative HPLC to give 0.106 g of desired product 3 in 34% yield as a mixture of diastereomers. ^1H NMR (300 MHz,
 20 $CDCl_3$) δ 8.31 (m, 1H), 7.64 (m, 1H), 7.34 (dd, 1H), 3.24-3.81 (m, 4H), 2.89-3.40

(m, 1H), 1.91-2.52 (m, 4H). LC-MS (ELSD): mass calcd for C₁₁H₁₄ClNOS [M-H]⁺ 268.74. Found 268.27.

Example IV-X. Insecticidal testings

5 The compounds identified in the foregoing examples were tested against cotton aphid, green peach aphid, brown planthopper and/or green leafhopper through root uptake and seed treatment, against termites through contact and ingestion, against cat flea and brown dog tick through contact using procedures described hereinafter.

10 Example IV. Insecticidal test for green peach aphid (*Myzus persicae*) in root uptake assay

These assays were designed to evaluate the possibility of using the compounds identified in the foregoing examples for applications such as nursing trays, transplanting water and/or irrigation. Systemic activity against green peach aphid was evaluated in a root uptake assay. Bell peppers (*Capsicum annum* var. 15 California Wonder) were used as test plants seeded and grown in rock wool plugs. Plants were grown to expanding 1st true leaf stage. The rock wool plugs containing individual plants were placed in 1-ounce cups and surrounded with white clean sand. Five plants were used for each treatment. A volume of 5 mL of the test solutions was applied to each cup (each plant). After insecticide 20 application, the seedlings were infested with green peach aphids and held in a growth chamber (25 °C, 50 % RH, 16 hr light : 8 hr dark). Number of live aphids on each plant was counted at 3 days after infestation. Calculations for % Control were based on a corrected basis compared to the populations on the reference plants.

25
$$\text{Corrected \% Control} = 100 * (X - Y) / X$$

where X = No. of live aphids on reference plants
Y = No. of live aphids on treated plants

Assay 1: Compound (3) was tested at a dose range of 5-500 µg/plant. A stock solution of 1000 ppm (1 mg/mL) was made by dissolving technical test compound in acetone:ethanol (90:10). The highest test concentration (100 ppm, 500 µg/5 ml) was prepared by diluting 2.5 mL stock solution with 22.5 mL DI water. The lower test concentrations (25 mL) were similarly prepared by diluting aliquots of the stock solution with DI water. Reference plants received DI water only. The Corrected % Control values from the test rates are given in Table 1.

Table 1. Systemic activity against green peach aphid on pepper.

Comp #	Dose, µg/plant	% Control, root uptake systemic
3	5	10
	50	88
	500	100

Assay 2: Compound (2) was tested at a dose range of 0.08-50 µg/plant. A stock solution of 1000 ppm was made by dissolving 2 mg of technical test compound in 2 mL acetone. The highest test concentration (10 ppm, 50 µg/5 ml) was prepared by diluting 0.32 mL stock solution with 1.6 mL acetone and 30.08 mL DI water, containing 6% acetone. Lower test concentrations were prepared by sequentially diluting 6.5 mL higher concentration (start from the 10 ppm test solution) with 26.0 ml acetone : DI water (6:94). The solvent/diluent system (6% acetone) was used as reference. The Corrected % Control values from the lower test rates are given in Table 2.

Table 2. Systemic activity against green peach aphid on pepper.

Comp #	Dose, $\mu\text{g}/\text{plant}$	% Control, root uptake systemic
2	0.08	41
	0.4	48
	2	95
	10	99

Example V. Insecticidal test for brown planthopper (*Nilaparvata lugens*) and green leafhopper (*Nephotettix* sp.) in root uptake assays

- 5 These assays were designed to evaluate the possibility of using compounds of the invention for applications such as nursing trays, transplanting water and/or irrigation. Root-uptake systemic assays were performed on both brown planthopper and green leafhopper. Four-week-old rice seedlings were submerged in 3-cm depth of water in the bottom portion (high 5 cm, diameter 3 cm) of a 2-
- 10 part glass cylinder (high 18 cm, diameter 3 cm). A metal screen was used to hold the seedlings within the bottom portion. Scotch tape was used to bind the two portions of the cylinder after setting up the seedlings. A metal cap was used to cover the cylinder. There were 4 cylinders for each treatment. The test compound was dissolved in acetone to make a 10,000 ppm stock solution which was
- 15 incorporated at final test concentrations of 5, 2, 1, 0.5, 0.25 ppm in the water in which rice seedlings were submerged. Five laboratory-reared 3rd instar nymphs of brown planthopper or green leafhopper were introduced into each cylinder 3 hr after insecticide application. The treated test units were kept in a growth chamber with conditions set as followings: Temperature 28 ± 0.5 °C; Relative humidity 70 ± 0.5 %; Photoperiod 14 hr light : 8 hr dark. Mortality of hoppers was observed at
- 20 2 and 6 days after infestation. The corrected % Control values relative to mortality in solvent reference from the 6-day observation are given in Table 3.

Table 3. Systemic activity against hoppers on rice.

Comp #	% Control, root uptake systemic		
	Conc., ppm	Brown planthopper	Green leafhopper
2	0.25	55	45
	0.50	80	65
	1.00	100	100
	2.00	100	100
	5.00	100	100

Example VI. Insecticidal test for cotton aphid (*Aphis gossypii*) in seed coating assay

5 Selected compounds of the invention were tested in assays designed to evaluate its systemic activity for control of cotton aphid through seed-coating prior to planting. The crop used in these assays was a hybrid squash (var. Pic-N-Pic). Test compound was formulated in a 10% SC formulation. Ten squash seeds were used for each treatment. Seeds were placed on waxed paper and a pipette

10 was used to apply the original or diluted formulations to each seed. The air-dried, treated seeds were individually planted into 3 inch pots containing metro mix. The pots were placed on a California cart and moved into the greenhouse for sub watering only. At the specified number of days after planting, the plants were infested with approximately 40 wingless aphids. The infested plants were kept in

15 an environmental holding room (23 °C, 40% RH, 16 hr light : 8 hr dark) for three days before the number of live aphids was counted under a microscope. Calculations for % Control were based on a corrected basis compared to the populations on the reference plants germinated from seeds treated with the formulation blank.

Corrected % Control = $100 * (X - Y) / X$
 where X = No. of live aphids on reference plants
 Y = No. of live aphids on treated plants

Assay 1. Compounds (1) and (2) were tested at 3 mg/seed. The original 10% SC
 5 formulation was used. One half (15 ul) of the sample was spread onto one side of
 a seed. Once dried (approximately 1 hr), the seed was flipped over and the 2nd
 half of sample was spread over the other side. Fourteen and 25 days after
 planting, aphid infestations were conducted on the 1st and 2nd true leaves,
 respectively. The Corrected % Control values from the assay are given in Table 4.

10 Table 4. Systemic activity against cotton aphid through squash seed treatment.

Comp #	Dose, mg/seed	% Control, seed coating systemic	
		1 st leaf, 14 days after planting	2 nd leaf, 25 days after planting
1	3	100	99.6
2	3	100	99.8

Assay 2. Compound (2) was tested at 0.1 and 1 mg/seed. For the 1 mg/seed
 treatment, the original 10% formulation was used. For the 0.1 mg/seed treatment,
 the 10% formulation were diluted 10X with DI water before application. One
 half (5 ul) of the sample was spread onto one side of a seed. Once dried
 15 (approximately 1 hr), the seed was flipped over and the 2nd half of sample was
 spread over the other side. Thirteen days after planting, the 1st leaf was infested.
 The Corrected % Control values from the assay are given in Table 5.

Table 5. Systemic activity against cotton aphid through squash seed treatment.

Comp #	Dose, mg/seed	% Control, seed coating systemic
2	0.1	36.5
	1	99.8

Example VII. Insecticidal test for bird cherry-oat aphid (*Rhopalosiphum padi*) in seed coating assay

Twenty spring wheat (*Triticum aestivum* var. Yuma) seeds were placed on a waxed paper. A pipette was used to apply a 10 % SC formulation of the test compound to each seed. Two application of 6.7 µl each were applied to a seed, waiting until the seed was air-dried between applications. The total amount of active ingredient applied to each seed was 1.34 mg. All coated seeds are planted into 3 inch pots containing greenhouse metro mix, with 4 seeds used in each pot. An appropriate number of untreated seeds was also planted for control. The pots are placed on a California cart and moved into a greenhouse for initial and subsequent sub-watering. When the plants had germinated and grown to the 1-2 leaf unfurled stage, they were infested with bird cherry-oat aphid. The infested plants were held in an environmental chamber (23 °C, 40% RH, 16 hr light : 8 hr dark) for 4 days before an assessment of aphid populations was conducted. Calculations for % Control are based on a corrected basis compared to the populations on the untreated controls.

Corrected % Control = 100 * (X - Y) / X

where X = No. of live aphids on untreated plants

Y = No. of live aphids on treated plants

The Corrected % Control values from assays are given in Table 6.

Table 6. Systemic activity against bird cherry-oat aphid through wheat seed treatment.

Comp #	Dose, mg/seed	% Control, seed coating systemic
2	1.34	100

5 Example VIII. Insecticidal test for Eastern subterranean termite (*Reticulitermes flavipes*) in filter paper assay

Activity of Compound (2) was evaluated for its activity on Eastern subterranean termite. Technical material of the test compound was formulated in acetone on a wt/wt basis to deliver 1000, 500, 200, 50, 12.5, 3.12 and 0.78 ppm to

10 42.5 mm Whatman No. 1 filter papers per 200 ul of pipetted solution. Each test concentration was applied to six filter papers (6 reps). Six acetone-only control units and six DI water-only control units were also prepared. The filter papers were dried overnight in the fume hood before they were placed into 60 X 15 mm Fisher Brand plastic Petri dishes. A volume of 200 ul DI water was pipetted onto

15 each Filter paper at the time of test set-up, just prior to infesting with termites. Ten worker termites were added to each Petri dish and covered. The infested Petri dishes were put in the laboratory Conviron at 28 °C and 60% RH. Termite mortality was recorded at 1, 2, 4, 7, and 10 days after infestation (DAI). Throughout the duration of the test, an average of 150 ul of DI water was added

20 daily to the filter papers to retain moisture. Results are presented in Table 7.

Table 7. Activity against termite.

Comp #	Conc., ppm	% Termite mortality				
		1 DAI	2 DAI	4 DAI	7 DAI	10 DAI
2	0.78	0	2	2	7	10
	3.13	0	3	43	60	60
	12.5	15	32	60	63	63
	50	15	27	67	92	93
	200	37	58	87	97	100
	500	38	60	93	100	100
	1000	47	68	92	100	100
Acetone Control	-	0	0	0	2	3
DI Water Control	-	7	7	7	7	7

Example IX. Insecticidal test for cat flea (*Ctenocephalides felis*) in filter wool assay

Compound (2) was evaluated in a dose response series to establish the range of activity of the test compound. Technical material was dissolved in acetone and diluted with the same solvent to obtain the test concentrations. Bioassays were conducted by treating polyester aquarium filter wool with 1.0 ml of the test solution, thoroughly saturating the substrate and allowing it to dry for at least 1 hour. The dry filter wool was then placed into 10 cm plastic Petri dishes and covered with the lid. Each treatment was replicated 5 times. Approximately 15 unfed cat flea adults were placed into each replicate of each dosage being evaluated. Mortality was assessed at 2, 8, 24 and 48 hours after introduction of the fleas into the test system. The mean percent mortality for each dosage group and time interval was determined and results from the 48-hour observation are presented in Table 8.

Table 8. Mean percent mortality of cat fleas after 48-hour exposure.

Comp #	Conc., ppm	% Flea mortality
2	0.5	52.4
	5.0	74.4
	50.0	76.6
	500.0	83.8
	5,000.0	100

Example X. Insecticidal test for brown dog tick (*Rhipicephalus sanguineus*) in
5 glass plate assay

Compound (2) was evaluated in a dose response series to establish the range of activity of the test compound. Technical material was dissolved in acetone and diluted with the same solvent to obtain the test concentrations. Tick bioassays
10 were conducted by applying 1.0 ml of the test substance to clean dry glass plates confined by 10 cm grease pencil circles drawn on the plates and spread evenly with an acid brush. The plates were allowed to dry for at least 1 hour before adult ticks were confined to the treated substrate using 10 cm Petri dish lids. Each treatment was replicated 5 times. Approximately 5 adult ticks were placed into
15 each replicate. Mortality was assessed at 2, 8, 24 and 48 hours after introduction of the ticks into the test system. The mean percent mortality for each dosage group and time interval was determined and results from the 48-hour observation are presented in Table 9.

20 Table 9. Mean percent mortality of brown dog ticks after 48-hour exposures.

Comp #	Conc., ppm	% Tick mortality
2	5.0	52.0
	50.0	56.0
	500.0	84.0

Insecticide Utility

The compounds of the invention are useful for the control of invertebrates including insects. Therefore, the present invention also is directed to a method for inhibiting an insect which comprises applying an insect-inhibiting amount of a
5 compound of formula (I) to a locus of the insect, to the area to be protected, or directly on the insect to be controlled. The compounds of the invention may also be used to control other invertebrate pests such as mites and nematodes.

The "locus" of insects or other pests is a term used herein to refer to the environment in which the insects or other pests live or where their eggs are
10 present, including the air surrounding them, the food they eat, or objects which they contact. For example, insects which eat, damage or contact edible, commodity, ornamental, turf or pasture plants can be controlled by applying the active compounds to the seed of the plant before planting, to the seedling, or cutting which is planted, the leaves, stems, fruits, grain, and/or roots, or to the soil
15 or other growth medium before or after the crop is planted. Protection of these plants against virus, fungus or bacterium diseases may also be achieved indirectly through controlling sap-feeding pests such as whitefly, plant hopper, aphid and spider mite. Such plants include those which are bred through conventional approaches and which are genetically modified using modern biotechnology to
20 gain insect-resistant, herbicide-resistant, nutrition-enhancement, and/or any other beneficial traits.

It is contemplated that the compounds might also be useful to protect textiles, paper, stored grain, seeds and other foodstuffs, houses and other buildings which may be occupied by humans and/or companion, farm, ranch, zoo, or other
25 animals, by applying an active compound to or near such objects. Domesticated animals, buildings or human beings might be protected with the compounds by controlling invertebrate and/or nematode pests that are parasitic or are capable of

transmitting infectious diseases. Such pests include, for example, chiggers, ticks, lice, mosquitoes, flies, fleas and heartworms. Nonagronomic applications also include invertebrate pest control in forests, in yards, along road sides and railroad right of way.

5 The term "inhibiting an insect" refers to a decrease in the numbers of living insects, or a decrease in the number of viable insect eggs. The extent of reduction accomplished by a compound depends, of course, upon the application rate of the compound, the particular compound used, and the target insect species. At least an inactivating amount should be used. The term "insect-inactivating
10 amount" is used to describe the amount, which is sufficient to cause a measurable reduction in the treated insect population. Generally an amount in the range from about 1 to about 1000 ppm by weight active compound is used. For example, insects or other pests which can be inhibited include, but are not limited to:

Lepidoptera – *Heliothis* spp., *Helicoverpa* spp., *Spodoptera* spp., *Mythimna*
15 *unipuncta*, *Agrotis ipsilon*, *Earias* spp., *Euxoa auxiliaris*, *Trichoplusia ni*, *Anticarsia gemmatilis*, *Rachiplusia nu*, *Plutella xylostella*, *Chilo* spp., *Scirpophaga incertulas*, *Sesamia inferens*, *Cnaphalocrocis medinalis*, *Ostrinia nubilalis*, *Cydia pomonella*, *Carposina niponensis*, *Adoxophyes orana*, *Archips argyrospilus*, *Pandemis heparana*, *Epinotia aporema*, *Eupoecilia ambiguella*,
20 *Lobesia botrana*, *Polychrosis viteana*, *Pectinophora gossypiella*, *Pieris rapae*, *Phyllonorycter* spp., *Leucoptera malifoliella*, *Phyllocnistis citrella*

Coleoptera – *Diabrotica* spp., *Leptinotarsa decemlineata*, *Oulema oryzae*, *Anthonomus grandis*, *Lissorhoptrus oryzophilus*, *Agriotes* spp., *Melanotus communis*, *Popillia japonica*, *Cyclocephala* spp., *Tribolium* spp.

25 Homoptera – *Aphis* spp., *Myzus persicae*, *Rhopalosiphum* spp., *Dysaphis plantaginea*, *Toxoptera* spp., *Macrosiphum euphorbiae*, *Aulacorthum solani*,

- Sitobion avenae*, *Metopolophium dirhodum*, *Schizaphis graminum*, *Brachycolus noxius*, *Nephotettix* spp., *Nilaparvata lugens*, *Sogatella furcifera*, *Laodelphax striatellus*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aleurodes proletella*, *Aleurothrixus floccosus*, *Quadraspidotus perniciosus*, *Unaspis yanonensis*,
 5 *Ceroplastes rubens*, *Aonidiella aurantii*

Hemiptera – *Lygus* spp., *Eurygaster maura*, *Nezara viridula*, *Piezodorus guildingi*, *Leptocorisa varicornis*, *Cimex lectularius*, *Cimex hemipterus*

Thysanoptera – *Frankliniella* spp., *Thrips* spp., *Scirtothrips dorsalis*

- Isoptera – *Reticulitermes flavipes*, *Coptotermes formosanus*, *Reticulitermes virginicus*, *Heterotermes aureus*, *Reticulitermes hesperus*, *Coptotermes frenchii*,
 10 *Shedorhinotermes* spp., *Reticulitermes santonensis*, *Reticulitermes grassei*, *Reticulitermes banyulensis*, *Reticulitermes speratus*, *Reticulitermes hageni*, *Reticulitermes tibialis*, *Zootermopsis* spp., *Incisitermes* spp., *Marginitermes* spp., *Macrotermes* spp., *Microcerotermes* spp., *Microtermes* spp.

15. Diptera – *Liriomyza* spp., *Musca domestica*, *Aedes* spp., *Culex* spp., *Anopheles* spp., *Fannia* spp., *Stomoxys* spp.,

Hymenoptera – *Iridomyrmex humilis*, *Solenopsis* spp., *Monomorium pharaonis*, *Atta* spp., *Pogonomyrmex* spp., *Camponotus* spp., *Monomorium* spp., *Tapinoma sessile*, *Tetramorium* spp., *Xylocapa* spp., *Vespula* spp., *Polistes* spp.

- 20 Mallophaga (chewing lice)

Anoplura (sucking lice) - *Pthirus pubis*, *Pediculus* spp.

Orthoptera (grasshoppers, crickets) - *Melanoplus* spp., *Locusta migratoria*, *Schistocerca gregaria*, *Gryllotalpidae* (mole crickets).

55

Blattoidea (cockroaches) - *Blatta orientalis*, *Blattella germanica*, *Periplaneta americana*, *Supella longipalpa*, *Periplaneta australasiae*, *Periplaneta brunnea*, *Parcoblatta pennsylvanica*, *Periplaneta fuliginosa*, *Pycnoscelus surinamensis*,

Siphonaptera – *Ctenophalides* spp., *Pulex irritans*

5. Acari – *Tetranychus* spp., *Panonychus* spp., *Eotetranychus carpini*, *Phyllocoptruta oleivora*, *Aculus pelekassi*, *Brevipalpus phoenicis*, *Boophilus* spp., *Dermacentor variabilis*, *Rhipicephalus sanguineus*, *Amblyomma americanum*, *Ixodes* spp., *Notoedres cati*, *Sarcoptes scabiei*, *Dermatophagoides* spp.

- Nematoda – *Dirofilaria immitis*, *Meloidogyne* spp., *Heterodera* spp., *Hoplolaimus columbus*, *Belonolaimus* spp., *Pratylenchus* spp., *Rotylenchus reniformis*, *Criconebella ornata*, *Ditylenchus* spp., *Aphelenchoides besseyi*, *Hirschmanniella* spp.

Compositions

- The compounds of this invention are applied in the form of compositions
- 15 which are important embodiments of the invention, and which comprise a compound of this invention and a phytologically-acceptable inert carrier. Control of the pests is achieved by applying compounds of the invention in forms of sprays, topical treatment, gels, seed coatings, microcapsulations, systemic uptake, baits, eartags, boluses, foggers, fumigants aerosols, dusts and many others. The
- 20 compositions are either concentrated solid or liquid formulations which are dispersed in water for application, or are dust or granular formulations which are applied without further treatment. The compositions are prepared according to procedures and formulae which are conventional in the agricultural chemical art, but which are novel and important because of the presence therein of the
- 25 compounds of this invention. Some description of the formulation of the

compositions will be given, however, to assure that agricultural chemists can readily prepare any desired composition.

The dispersions in which the compounds are applied are most often aqueous suspensions or emulsions prepared from concentrated formulations of the compounds. Such water-soluble, water-suspendable or emulsifiable formulations are either solids, usually known as wettable powders, or liquids usually known as emulsifiable concentrates or aqueous suspensions. Wettable powders, which may be compacted to form water dispersible granules, comprise an intimate mixture of the active compound, an inert carrier, and surfactants. The concentration of the active compound is usually from about 10% to about 90% by weight. The inert carrier is usually chosen from among the attapulgite clays, the montmorillonite clays, the diatomaceous earths, or the purified silicates. Effective surfactants, comprising from about 0.5% to about 10% of the wettable powder, are found among the sulfonated lignins, the condensed naphthalenesulfonates, the naphthalenesulfonates, the alkylbenzenesulfonates, the alkyl sulfates, and nonionic surfactants such as ethylene oxide adducts of alkyl phenols.

Emulsifiable concentrates of the compounds comprise a convenient concentration of a compound, such as from about 50 to about 500 grams per liter of liquid, equivalent to about 10% to about 50%, dissolved in an inert carrier which is either a water miscible solvent or a mixture of water-immiscible organic solvent and emulsifiers. Useful organic solvents include aromatics, especially the xylenes, and the petroleum fractions, especially the high-boiling naphthalenic and olefinic portions of petroleum such as heavy aromatic naphtha. Other organic solvents may also be used, such as the terpenic solvents including rosin derivatives, aliphatic ketones such as cyclohexanone, and complex alcohols such as 2-ethoxyethanol. Suitable emulsifiers for emulsifiable concentrates are chosen from conventional anionic and /or nonionic surfactants, such as those discussed above.

Aqueous suspensions comprise suspensions of water-insoluble compounds of this invention, dispersed in an aqueous vehicle at a concentration in the range from about 5% to about 50% by weight. Suspensions are prepared by finely grinding the compound, and vigorously mixing it into a vehicle comprised of water and surfactants chosen from the same types discussed above. Inert ingredients, such as inorganic salts and synthetic or natural gums, may also be added, to increase the density and viscosity of the aqueous vehicle. It is often most effective to grind and mix the compound at the same time by preparing the aqueous mixture, and homogenizing it in an implement such as a sand mill, ball mill, or piston-type homogenizer.

The compounds may also be applied as granular compositions, which are particularly useful for applications to the soil. Granular compositions usually contain from about 0.5% to about 10% by weight of the compound, dispersed in an inert carrier which consists entirely or in large part of clay or a similar inexpensive substance. Such compositions are usually prepared by dissolving the compound in a suitable solvent and applying it to a granular carrier which has been pre-formed to the appropriate particle size, in the range of from about 0.5 to 3 mm. Such compositions may also be formulated by making a dough or paste of the carrier and compound and crushing and drying to obtain the desired granular particle size.

Dusts containing the compounds are prepared simply by intimately mixing the compound in powdered form with a suitable dusty agricultural carrier, such as kaolin clay, ground volcanic rock, and the like. Dusts can suitably contain from about 1% to about 10% of the compound.

It is equally practical, when desirable for any reason, to apply the compound in the form of a solution in an appropriate organic solvent, usually a

bland petroleum oil, such as the spray oils, which are widely used in agricultural chemistry.

Insecticides and acaricides are generally applied in the form of a dispersion of the active ingredient in a liquid carrier. It is conventional to refer to application rates in terms of the concentration of active ingredient in the carrier.
5 The most widely used carrier is water.

The compounds of the invention can also be applied in the form of an aerosol composition. In such compositions the active compound is dissolved or dispersed in an inert carrier, which is a pressure-generating propellant mixture.
10 The aerosol composition is packaged in a container from which the mixture is dispensed through an atomizing valve. Propellant mixtures comprise either low-boiling halocarbons, which may be mixed with organic solvents, or aqueous suspensions pressurized with inert gases or gaseous hydrocarbons.

The actual amount of compound to be applied to loci of insects and mites
15 is not critical and can readily be determined by those skilled in the art in view of the examples above. In general, concentrations from 10 ppm to 5000 ppm by weight of compound are expected to provide good control. With many of the compounds, concentrations from 100 to 1500 ppm will suffice.

The locus to which a compound is applied can be any locus inhabited by
20 an insect or mite, for example, vegetable crops, fruit and nut trees, grape vines, ornamental plants, domesticated animals, the interior or exterior surfaces of buildings, and the soil around buildings.

Because of the unique ability of insect eggs to resist toxicant action, repeated applications may be desirable to control newly emerged larvae, as is true
25 of other known insecticides and acaricides.

59

Systemic movement of compounds of the invention in plants may be utilized to control pests on one portion of the plant by applying the compounds to a different portion of it. For example, control of foliar-feeding insects can be controlled by drip irrigation or furrow application, or by treating the seed before

5 planting. Seed treatment can be applied to all types of seeds, including those from which plants genetically transformed to express specialized traits will germinate. Representative examples include those expressing proteins toxic to invertebrate pests, such as *Bacillus thuringiensis* or other insecticidal proteins, those expressing herbicide resistance, such as "Roundup Ready[®]" seed, or those with

10 "stacked" foreign genes expressing insecticidal proteins, herbicide resistance, nutrition-enhancement and/or any other beneficial traits.

An insecticidal bait composition consisting of compounds of the present invention and attractants and/or feeding stimulants may be used to increase efficacy of the insecticides against insect pest in a device such as trap, bait station,

15 and the like. The bait composition is usually a solid, semi-solid (including gel) or liquid bait matrix including the stimulants and one or more non-microencapsulated or microencapsulated insecticides in an amount effective to act as kill agents.

The compounds of the present invention (Formula I) are often applied in

20 conjunction with one or more other insecticides or fungicides or herbicides to obtain control of a wider variety of pests diseases and weeds. When used in conjunction with other insecticides or fungicides or herbicides, the presently claimed compounds can be formulated with the other insecticides or fungicides or herbicide, tank mixed with the other insecticides or fungicides or herbicides, or

25 applied sequentially with the other insecticides or fungicides or herbicides.

Some of the insecticides that can be employed beneficially in combination with the compounds of the present invention include: *antibiotic insecticides* such

as allosamidin and thuringiensin; *macrocyclic lactone insecticides* such as spinosad, spinetoram, and other spinosyns including the 21-butenyl spinosyns and their derivatives; *avermectin insecticides* such as abamectin, doramectin, emamectin, eprinomectin, ivermectin and selamectin; *milbemycin insecticides* such as lepimectin, milbemectin, milbemycin oxime and moxidectin; *arsenical insecticides* such as calcium arsenate, copper acetoarsenite, copper arsenate, lead arsenate, potassium arsenite and sodium arsenite; *biological insecticides* such as *Bacillus popilliae*, *B. sphaericus*, *B. thuringiensis* subsp. *aizawai*, *B. thuringiensis* subsp. *kurstaki*, *B. thuringiensis* subsp. *tenebrionis*, *Beauveria bassiana*, *Cydia pomonella* granulosus virus, Douglas fir tussock moth NPV, gypsy moth NPV, *Helicoverpa zea* NPV, Indian meal moth granulosus virus, *Metarhizium anisopliae*, *Nosema locustae*, *Paecilomyces fumosoroseus*, *P. lilacinus*, *Photographus luminescens*, *Spodoptera exigua* NPV, trypsin modulating oostatic factor, *Xenorhabdus nematophilus*, and *X. bovienii*, *plant incorporated protectant insecticides* such as Cry1Ab, Cry1Ac, Cry1F, Cry1A.105, Cry2Ab2, Cry3A, mir Cry3A, Cry3Bb1, Cry34, Cry35, and VIP3A; *botanical insecticides* such as anabasine, azadirachtin, d-limonene, nicotine, pyrethrins, cinerins, cinerin I, cinerin II, jasmolin I, jasmolin II, pyrethrin I, pyrethrin II, quassia, rotenone, ryania and sabadilla; *carbamate insecticides* such as bendiocarb and carbaryl; *benzofuranyl methylcarbamate insecticides* such as benfuracarb, carbofuran, carbosulfan, decarbofuran and furathiocarb; *dimethylcarbamate insecticides* dimitan, dimetilan, hyquincarb and pirimicarb; *oxime carbamate insecticides* such as alanycarb, aldicarb, aldoxycarb, butocarboxim, butoxycarboxim, methomyl, nitrilcarb, oxamyl, tazimcarb, thiocarboxime, thiodicarb and thiofanox; *phenyl methylcarbamate insecticides* such as allyxycarb, aminocarb, bufencarb, butacarb, carbanolate, cloethocarb, dicresyl, dioxacarb, EMPC, ethiofencarb, fenethacarb, fenobucarb, isoprocarb, methiocarb, metolcarb, mexacarbate, promacyl, promecarb, propoxur, trimethacarb, XMC and xylycarb; *dinitrophenol insecticides* such as dinex, dinoprop, dinosam and DNOC; *fluorine insecticides*

such as barium hexafluorosilicate, cryolite, sodium fluoride, sodium hexafluorosilicate and sulfluramid; *formamidine insecticides* such as amitraz, chlordimeform, formetanate and formparanate; *fumigant insecticides* such as acrylonitrile, carbon disulfide, carbon tetrachloride, chloroform, chloropicrin, 5 para-dichlorobenzene, 1,2-dichloropropane, ethyl formate, ethylene dibromide, ethylene dichloride, ethylene oxide, hydrogen cyanide, iodomethane, methyl bromide, methylchloroform, methylene chloride, naphthalene, phosphine, sulfuryl fluoride and tetrachloroethane; *inorganic insecticides* such as borax, calcium polysulfide, copper oleate, mercurous chloride, potassium thiocyanate and sodium thiocyanate; *chitin synthesis inhibitors* such as bistrifluron, buprofezin, 10 chlorfluazuron, cyromazine, diflubenzuron, flucycloxuron, flufenoxuron, hexaflumuron, lufenuron, novaluron, noviflumuron, penfluron, teflubenzuron and triflumuron; *juvenile hormone mimics* such as epofenonane, fenoxycarb, hydroprene, kinoprene, methoprene, pyriproxyfen and triprene; *juvenile hormones* 15 such as juvenile hormone I, juvenile hormone II and juvenile hormone III; *moulting hormone agonists* such as chromafenozide, halofenozide, methoxyfenozide and tebufenozide; *moulting hormones* such as α -ecdysone and ecdysterone; *moulting inhibitors* such as diofenolan; *precocenes* such as precocene I, precocene II and precocene III; *unclassified insect growth regulators* 20 such as dicyclanil; *nereistoxin analogue insecticides* such as bensultap, cartap, thiocyclam and thiosultap; *nicotinoid insecticides* such as flonicamid; *nitroguanidine insecticides* such as clothianidin, dinotefuran, imidacloprid and thiamethoxam; *nitromethylene insecticides* such as nitenpyram and nithiazine; *pyridylmethylaniline insecticides* such as acetamiprid, imidacloprid, nitenpyram 25 and thiacloprid; *organochlorine insecticides* such as bromo-DDT, camphechlor, DDT, pp'-DDT, ethyl-DDD, HCH, gamma-HCH, lindane, methoxychlor, pentachlorophenol and TDE; *cyclodiene insecticides* such as aldrin, bromocyclen, chlordane, chlordecone, dieldrin, dilor, endosulfan, endrin, HEOD, heptachlor, HHDN, isobenzan, isodrin, kelevan and mirex; *organophosphate*

insecticides such as bromfenvinfos, chlorfenvinfos, crotoxyphos, dichlorvos, dicrotophos, dimethylvinphos, fospirate, heptenophos, methocrotophos, mevinphos, monocrotophos, naled, naftalofos, phosphamidon, propaphos, TEPP and tetrachlorvinphos; *organothiophosphate insecticides* such as dioxabenzofos, fosmethilan and phenthoate; *aliphatic organothiophosphate insecticides* such as acethion, amiton, cadusafos, chlorethoxyfos, chlormephos, demephion, demephion-O, demephion-S, demeton, demeton-O, demeton-S, demeton-methyl, demeton-O-methyl, demeton-S-methyl, demeton-S-methylsulphon, disulfoton, ethion, ethoprophos, IPSP, isothioate, malathion, methacrifos, oxydemeton-
 5 methyl, oxydeprofos, oxydisulfoton, phorate, sulfotep, terbufos and thiometon; *aliphatic amide organothiophosphate insecticides* such as amidithion, cyanthoate, dimethoate, ethoate-methyl, formothion, mecarbam, omethoate, prothoate, sophamide and vamidothion; *oxime organothiophosphate insecticides* such as chlorphoxim, phoxim and phoxim-methyl; *heterocyclic organothiophosphate*
 15 *insecticides* such as azamethiphos, coumaphos, coumithoate, dioxathion, endothion, menazon, morphothion, phosalone, pyraclofos, pyridaphenthion and quinothion; *benzothiopyran organothiophosphate insecticides* such as dithicrofos and thicrofos; *benzotriazine organothiophosphate insecticides* such as azinphos-ethyl and azinphos-methyl; *isoindole organothiophosphate insecticides* such as
 20 dialifos and phosmet; *isoxazole organothiophosphate insecticides* such as isoxathion and zolaprofos; *pyrazolopyrimidine organothiophosphate insecticides* such as chlorprazophos and pyrazophos; *pyridine organothiophosphate insecticides* such as chlorpyrifos and chlorpyrifos-methyl; *pyrimidine organothiophosphate insecticides* such as butathiofos, diazinon, etrimfos, lirimfos, pirimiphos-ethyl, pirimiphos-methyl, primidophos, pyrimitate and
 25 tebupirimfos; *quinoxaline organothiophosphate insecticides* such as quinalphos and quinalphos-methyl; *thiadiazole organothiophosphate insecticides* such as athidathion, lythidathion, methidathion and prothidathion; *triazole organothiophosphate insecticides* such as isazofos and triazophos; *phenyl*

- organothiophosphate insecticides* such as azothoate, bromophos, bromophos-ethyl, carbophenothion, chlorthiophos, cyanophos, cythioate, dicapthon, dichlofenthion, etaphos, famphur, fenchlorphos, fenitrothion fensulfothion, fenthion, fenthion-ethyl, heterophos, jodfenphos, mesulfenfos, parathion,
- 5 parathion-methyl, phenkapton, phosnichlor, profenofos, prothiofos, sulprofos, temephos, trichlormetaphos-3 and trifenofos; *phosphonate insecticides* such as butonate and trichlorfon; *phosphonothioate insecticides* such as mecarphon; *phenyl ethylphosphonothioate insecticides* such as fonofos and trichloronat; *phenyl phenylphosphonothioate insecticides* such as cyanofenphos, EPN and
- 10 leptophos; *phosphoramidate insecticides* such as crufomate, fenamiphos, fosthietan, mephosfolan, phosfolan and pirimetaphos; *phosphoramidothioate insecticides* such as acephate, isocarbophos, isofenphos, methamidophos and propetamphos; *phosphorodiamide insecticides* such as dimefox, mazidox, mipafox and schradan; *oxadiazine insecticides* such as indoxacarb; *phthalimide*
- 15 *insecticides* such as dialifos, phosmet and tetramethrin; *pyrazole insecticides* such as acetoprole, ethiprole, fipronil, pyrafluprole, pyriprole, tebufenpyrad, tolfenpyrad and vaniliprole; *pyrethroid ester insecticides* such as acrinathrin, allethrin, bioallethrin, barthrin, bifenthrin, bioethanomethrin, cyclethrin, cycloprothrin, cyfluthrin, beta-cyfluthrin, cyhalothrin, gamma-cyhalothrin,
- 20 lambda-cyhalothrin, cypermethrin, alpha-cypermethrin, beta-cypermethrin, theta-cypermethrin, zeta-cypermethrin, cyphenothrin, deltamethrin, dimefluthrin, dimethrin, empenthrin, fenfluthrin, fenpirithrin, fenpropathrin, fenvalerate, esfenvalerate, flucythrinate, fluvalinate, tau-fluvalinate, furethrin, imiprothrin, metofluthrin, permethrin, biopermethrin, transpermethrin, phenothrin, prallethrin,
- 25 profluthrin, pyresmethrin, resmethrin, bioresmethrin, cismethrin, tefluthrin, terallethrin, tetramethrin, tralomethrin and transfluthrin; *pyrethroid ether insecticides* such as etofenprox, flufenprox, halfenprox, protrifenbute and silafluofen; *pyrimidinamine insecticides* such as flufenerim and pyrimidifen; *pyrrole insecticides* such as chlorfenapyr; *tetronic acid insecticides* such as

- spirodiclofen, spiromesifen and spirotetramat; *thiourea insecticides* such as diafenthiuron; *urea insecticides* such as flucofuron and sulcofuron; and *unclassified insecticides* such as AKD-3088, closantel, crotamiton, cyflumetofen, E2Y45, EXD, fenazaflor, fenazaquin, fenoxacrim, fenpyroximate, FKI-1033;
- 5 flubendiamide, HGW86, hydramethylnon, IKI-2002, isoprothiolane, malonoben, metaflumizone, metoxadiazon, nifluridide, NNI-9850, NNI-0101, pymetrozine, pyridaben, pyridalyl, Qcide, rafoxanide, rynaxypyr, SYJ-159, triarathene and triazamate and any combinations thereof.

- Some of the fungicides that can be employed beneficially in combination
- 10 with the compounds of the present invention include: 2-(thiocyanatomethylthio)-benzothiazole, 2-phenylphenol, 8-hydroxyquinoline sulfate, Ampelomyces, quisqualis, azaconazole, azoxystrobin, Bacillus subtilis, benalaxyl, benomyl, benthiavalicarb-isopropyl, benzylaminobenzene-sulfonate (BABS) salt, bicarbonates, biphenyl, bismethiazol, bitertanol, blasticidin-S, borax, Bordeaux
- 15 mixture, boscalid, bromuconazole, bupirimate, calcium polysulfide, captafol, captan, carbendazim, carboxin, carpropamid, carvone, chloroneb, chlorothalonil, chlozolinate, Coniothyrium minitans, copper hydroxide, copper octanoate, copper oxychloride, copper sulfate, copper sulfate (tribasic), cuprous oxide, cyazofamid, cyflufenamid, cymoxanil, cyproconazole, cyprodinil, dazomet, debacarb,
- 20 diammonium ethylenebis-(dithiocarbamate), dichlofluanid, dichlorophen, diclocymet, diclomezine, dichloran, diethofencarb, difenoconazole, difenzoquat ion, diflumetorim, dimethomorph, dimoxystrobin, diniconazole, diniconazole-M, dinobuton, dinocap, diphenylamine, dithianon, dodemorph, dodemorph acetate, dodine, dodine free base, edifenphos, epoxiconazole, ethaboxam, ethoxyquin,
- 25 etridiazole, famoxadone, fenamidone, fenarimol, fenbuconazole, fenfuram, fenhexamid, fenoxanil, fenpiclonil, fenpropidin, fenpropimorph, fentin, fentin acetate, fentin hydroxide, ferbam, ferimzone, fluazinam, fludioxonil, flumorph, fluopicolide, fluoroimide, fluoxastrobin, fluquinconazole, flusilazole,

- flusulfamide, flutolanil, flutriafol, folpet, formaldehyde, fosetyl, fosetyl-aluminium, fuberidazole, furalaxyl, furametpyr, guazatine, guazatine acetates, GY-81, hexachlorobenzene, hexaconazole, hymexazol, imazalil, imazalil sulfate, imibenconazole, iminoctadine, iminoctadine triacetate, iminoctadine
- 5 tris(albesilate), ipconazole, iprobenfos, iprodione, iprovalicarb, isoprothiolane, kasugamycin, kasugamycin hydrochloride hydrate, kresoxim-methyl, mancopper, mancozeb, maneb, mepanipyrim, mepronil, mercuric chloride, mercuric oxide, mercurous chloride, metalaxyl, mefenoxam, metalaxyl-M, metam, metam-ammonium, metam-potassium, metam-sodium, metconazole, methasulfocarb,
- 10 methyl iodide, methyl isothiocyanate, metiram, metominostrobin, metrafenone, mildiomyacin, myclobutanil, nabam, nitrothal-isopropyl, nuarimol, octhilinone, ofurace, oleic acid (fatty acids), orysastrobin, oxadixyl, oxine-copper, oxpoconazole fumarate, oxycarboxin, pefurazoate, penconazole, pencycuron, pentachlorophenol, pentachlorophenyl laurate, penthiopyrad,
- 15 phenylmercury acetate, phosphonic acid, phthalide, picoxystrobin, polyoxin B, polyoxins, polyoxorim, potassium bicarbonate, potassium hydroxyquinoline sulfate, probenazole, prochloraz, procymidone, propamocarb, propamocarb hydrochloride, propiconazole, propineb, proquinazid, prothioconazole, pyraclostrobin, pyrazophos, pyributicarb, pyrifenox, pyrimethanil, pyroquilon,
- 20 quinoclamine, quinoxifen, quintozone, Reynoutria sachalinensis extract, silthiofam, simeconazole, sodium 2-phenylphenoxide, sodium bicarbonate, sodium pentachlorophenoxide, spiroxamine, sulfur, SYP-Z071, tar oils, tebuconazole, tecnazene, tetraconazole, thiabendazole, thifluzamide, thiophanate-methyl, thiram, tiadinil, tolclofos-methyl, tolylfluanid, triadimefon, triadimenol,
- 25 triazoxide, tricyclazole, tridemorph, trifloxystrobin, triflumizole, triforine, triticonazole, validamycin, vinclozolin, zineb, ziram, zoxamide, *Candida oleophila*, *Fusarium oxysporum*, *Gliocladium* spp., *Phlebiopsis gigantea*, *Streptomyces griseoviridis*, *Trichoderma* spp., (RS)-N-(3,5-dichlorophenyl)-2-(methoxymethyl)-succinimide, 1,2-dichloropropane, 1,3-dichloro-1,1,3,3-

- tetrafluoroacetone hydrate, 1-chloro-2,4-dinitronaphthalene, 1-chloro-2-nitropropane, 2-(2-heptadecyl-2-imidazolin-1-yl)ethanol, 2,3-dihydro-5-phenyl-1,4-dithi-ine 1,1,4,4-tetraoxide, 2-methoxyethylmercury acetate, 2-methoxyethylmercury chloride, 2-methoxyethylmercury silicate, 3-(4-
- 5 chlorophenyl)-5-methylrhodanine, 4-(2-nitroprop-1-enyl)phenyl thiocyanateme: ampropylfos, anilazine, azithiram, barium polysulfide, Bayer 32394, benodanil, benquinox, bentaluron, benzamacril; benzamacril-isobutyl, benzamorf, binapacryl, bis(methylmercury) sulfate, bis(tributyltin) oxide, buthiobate, cadmium calcium copper zinc chromate sulfate, carbamorph, CECA, chlobenthiazone,
- 10 chloraniformethan, chlorfenazole, chlorquinox, climbazole, copper bis(3-phenylsalicylate), copper zinc chromate, cufraneb, cupric hydrazinium sulfate, cuprobam, cyclafuramid, cypendazole, cyprofuram, decafentin, dichlone, dichlozoline, diclobutrazol, dimethirimol, dinocton, dinosulfon, dinoterbon, dipyrithione, ditalimfos, dodicin, drazoxolon, EBP, ESBP, etaconazole, etem,
- 15 ethirim, fenaminosulf, fenapanil, fenitropan, fluotrimazole, furcarbanil, furconazole, furconazole-cis, furmecyclox, furophanate, glyodine, griseofulvin, halacrinat, Hercules 3944, hexylthiofos, ICIA0858, isopamphos, isovaledione, mebenil, mecarbinzid, metazoxolon, methfuroxam, methylmercury dicyandiamide, metsulfovax, milneb, mucochloric anhydride, myclozolin, N-3,5-
- 20 dichlorophenyl-succinimide, N-3-nitrophenylitaconimide, natamycin, N-ethylmercurio-4-toluenesulfonanilide, nickel bis(dimethyldithiocarbamate), OCH, phenylmercury dimethyldithiocarbamate, phenylmercury nitrate, phosdiphen, prothiocarb; prothiocarb hydrochloride, pyracarbolid, pyridinitril, pyroxychlor, pyroxyfur, quinacetol; quinacetol sulfate, quinazamid, quinconazole, rabenzazole,
- 25 salicylanilide, SSF-109, sultropen, tecoram, thiadifluor, thicyofen, thiochlorfenphim, thiophanate, thioquinox, tioxyamid, triamiphos, triarimol, triazbutil, trichlamide, urbacid, XRD-563, and zarilamid, and any combinations thereof.

Some of the herbicides that can be employed in conjunction with the compounds of the present invention include: *amide herbicides* such as allidochlor, beflubutamid, benzadox, benzipram, bromobutide, cafenstrole, CDEA, chlorthiamid, cyprazole, dimethenamid, dimethenamid-P, diphenamid, 5 epronaz, etnipromid, fentrazamide, flupoxam, fomesafen, halosafen, isocarbamid, isoxaben, napropamide, naptalam, pethoxamid, propyzamide, quinonamid and tebutam; *anilide herbicides* such as chloranocryl, cisanilide, clomeprop, cypromid, diflufenican, etobenzanid, fenasulam, flufenacet, flufenican, mefenacet, mefluidide, metamifop, monalide, naproanilide, pentanochlor, picolinafen and 10 propanil; *arylalanine herbicides* such as benzoylprop, flamprop and flamprop-M; *chloroacetanilide herbicides* such as acetochlor, alachlor, butachlor, butenachlor, delachlor, diethatyl, dimethachlor, metazachlor, metolachlor, S-metolachlor, pretilachlor, propachlor, propisochlor, prynachlor, terbuchlor, thenylchlor and xylachlor; *sulfonanilide herbicides* such as benzofluor, perfluidone, pyrimisulfan 15 and profluazol; *sulfonamide herbicides* such as asulam, carbasulam, fenasulam and oryzalin; *antibiotic herbicides* such as bilanafos; *benzoic acid herbicides* such as chloramben, dicamba, 2,3,6-TBA and tricamba; *pyrimidinylxybenzoic acid herbicides* such as bispyribac and pyriminobac; *pyrimidinylthiobenzoic acid herbicides* such as pyriothiobac; *phthalic acid herbicides* such as chlorthal; 20 *picolinic acid herbicides* such as aminopyralid, clopyralid and picloram; *quinolinecarboxylic acid herbicides* such as quinclorac and quinmerac; *arsenical herbicides* such as cacodylic acid, CMA, DSMA, hexaflurate, MAA, MAMA, MSMA, potassium arsenite and sodium arsenite; *benzoylcyclohexanedione herbicides* such as mesotrione, sulcotrione, tefuryltrione and tembotrione; 25 *benzofuranyl alkylsulfonate herbicides* such as benfuresate and ethofumesate; *carbamate herbicides* such as asulam, carboxazole chlorprocarb, dichlormate, fenasulam, karbutilate and terbucarb; *carbanilate herbicides* such as barban, BCPC, carbasulam, carbetamide, CEPC, chlorbufam, chlorpropham, CPPC, desmedipham, phenisopham, phenmedipham, phenmedipham-ethyl, propham and

swep; *cyclohexene oxime herbicides* such as alloxydim, butroxydim, clethodim, cloproxydim, cycloxydim, profoxydim, sethoxydim, tepraloxym and tralkoxydim; *cyclopropylisoxazole herbicides* such as isoxachlortole and isoxaflutole; *dicarboximide herbicides* such as benzfendazole, cinidon-ethyl, 5 flumezin, flumiclorac, flumioxazin and flumipropyn; *dinitroaniline herbicides* such as benfluralin, butralin, dinitramine, ethalfluralin, fluchloralin, isopropalin, methalpropalin, nitratin, oryzalin, pendimethalin, prodiamine, profluralin and trifluralin; *dinitrophenol herbicides* such as dinofenat, dinoprop, dinosam, dinoseb, dinoterb, DNOC, etinofen and medinoterb; *diphenyl ether herbicides* 10 such as ethoxyfen; *nitrophenyl ether herbicides* such as acifluorfen, acetonifen, bifenox, chlormethoxyfen, chlornitrofen, etniproimid, fluorodifen, fluoroglycofen, fluoronitrofen, fomesafen, furyloxyfen, halosafen, lactofen, nitrofen, nitrofluorfen and oxyfluorfen; *dithiocarbamate herbicides* such as dazomet and metam; *halogenated aliphatic herbicides* such as alorac, chloropon, dalapon, flupropanate, 15 hexachloroacetone, iodomethane, methyl bromide, monochloroacetic acid, SMA and TCA; *imidazolinone herbicides* such as imazamethabenz, imazamox, imazapic, imazapyr, imazaquin and imazethapyr; *inorganic herbicides* such as ammonium sulfamate, borax, calcium chlorate, copper sulfate, ferrous sulfate, potassium azide, potassium cyanate, sodium azide, sodium chlorate and sulfuric 20 acid; *nitrile herbicides* such as bromobonil, bromoxynil, chloroxynil, dichlobenil, iodobonil, ioxynil and pyraclonil; *organophosphorus herbicides* such as amiprofos-methyl, anilofos, bensulide, bilanafos, butamifos, 2,4-DEP, DMPA, EBEP, fosamine, glufosinate, glyphosate and piperophos; *phenoxy herbicides* such as bromofenoxim, clomeprop, 2,4-DEB, 2,4-DEP, difenopenten, disul, 25 erbon, etniproimid, fenteracol and trifopsime; *phenoxyacetic herbicides* such as 4-CPA, 2,4-D, 3,4-DA, MCPA, MCPA-thioethyl and 2,4,5-T; *phenoxybutyric herbicides* such as 4-CPB, 2,4-DB, 3,4-DB, MCPB and 2,4,5-TB; *phenoxypropionic herbicides* such as cloprop, 4-CPP, dichlorprop, dichlorprop-P, 3,4-DP, fenoprop, mecoprop and mecoprop-P; *aryloxyphenoxypropionic*

herbicides such as chlorazifop, clodinafop, clofop, cyhalofop, diclofop, fenoxaprop, fenoxaprop-P, fenthiaprop, fluazifop, fluazifop-P, haloxyfop, haloxyfop-P, isoxapyrifop, metamifop, propaquizafop, quizalofop, quizalofop-P and trifop; *phenylenediamine herbicides* such as dinitramine and prodiamine;

5 *pyrazolyl herbicides* such as benzofenap, pyrazolynate, pyrasulfotole, pyrazoxyfen, pyroxasulfone and topramezone; *pyrazolylphenyl herbicides* such as fluazolate and pyraflufen; *pyridazine herbicides* such as credazine, pyridafol and pyridate; *pyridazinone herbicides* such as brompyrazon, chloridazon, dimidazon, flufenpyr, metflurazon, norflurazon, oxapyrazon and pydanon; *pyridine herbicides*

10 such as aminopyralid, cliodinate, clopyralid, dithiopyr, fluroxypyr, haloxydine, picloram, picolinafen, pyriclor, thiazopyr and triclopyr; *pyrimidinediamine herbicides* such as iprymidam and tioclorim; *quaternary ammonium herbicides* such as cyperquat, diethamquat, difenzoquat, diquat, morfamquat and paraquat; *thiocarbamate herbicides* such as butylate, cycloate, di-allate, EPTC, esprocarb,

15 ethiolate, isopolinate, methiobencarb, molinate, orbencarb, pebulate, prosulfocarb, pyributicarb, sulfallate, thiobencarb, tiocarbazil, tri-allate and vernolate; *thiocarbonate herbicides* such as dimexano, EXD and proxan; *thiourea herbicides* such as methiuron; *triazine herbicides* such as dipropetryn, triaziflam and trihydroxytriazine; *chlorotriazine herbicides* such as atrazine, chlorazine,

20 cyanazine, cyprazine, eglinazine, ipazine, mesoprazine, procyazine, proglinazine, propazine, sebuthylazine, simazine, terbuthylazine and trietazine; *methoxytriazine herbicides* such as atraton, methometon, prometon, secbumeton, simeton and terbumeton; *methylthiotriazine herbicides* such as ametryn, aziprotryne, cyanatryn, desmetryn, dimethametryn, methoprotryne, prometryn, simetryn and

25 terbutryn; *triazinone herbicides* such as ametrudione, amibuzin, hexazinone, isomethiozin, metamitron and metribuzin; *triazole herbicides* such as amitrole, cafenstrole, epronaz and flupoxam; *triazolone herbicides* such as amicarbazone, bencarbazone, carfentrazone, flucarbazone, propoxycarbazone, sulfentrazone and thienicarbazone-methyl; *triazolopyrimidine herbicides* such as cloransulam,

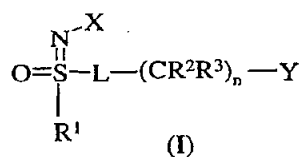
diclosulam, florasulam, flumetsulam, metosulam, penoxsulam and pyroxsulam;
uracil herbicides such as butafenacil, bromacil, flupropacil, isocil, lenacil and
terbacil; *3-phenyluracils*; *urea herbicides* such as benzthiazuron, cumyluron,
cycluron, dichloralurea, diflufenzopyr, isonoruron, isouron, methabenzthiazuron,
5 monisouron and noruron; *phenylurea herbicides* such as anisuron, buturon,
chlorbromuron, chloreturon, chlorotoluron, chloroxuron, daimuron, difenoxuron,
dimefuron, diuron, fenuron, fluometuron, fluothiuron, isoproturon, linuron,
methiuron, methyldymron, metobenzuron, metobromuron, metoxuron,
monolinuron, monuron, neburon, parafluron, phenobenzuron, siduron, tetrafluron
10 and thidiazuron; *pyrimidinylsulfonylurea herbicides* such as amidosulfuron,
azimsulfuron, bensulfuron, chlorimuron, cyclosulfamuron, ethoxysulfuron,
flazasulfuron, flucetosulfuron, flupyrsulfuron, foramsulfuron, halosulfuron,
imazosulfuron, mesosulfuron, nicosulfuron, orthosulfamuron, oxasulfuron,
primisulfuron, pyrazosulfuron, rimsulfuron, sulfometuron, sulfosulfuron and
15 trifloxysulfuron; *triazinylsulfonylurea herbicides* such as chlorsulfuron,
cinosulfuron, ethametsulfuron, iodosulfuron, metsulfuron, prosulfuron,
thifensulfuron, triasulfuron, tribenuron, triflusulfuron and tritosulfuron;
thiadiazolylurea herbicides such as buthiuron, ethidimuron, tebuthiuron,
thiazafururon and thidiazuron; and *unclassified herbicides* such as acrolein, allyl
20 alcohol, azafenidin, benazolin, bentazone, benzobicyclon, buthidazole, calcium
cyanamide, cambendichlor, chlorfenac, chlorfenprop, chlorflurazole,
chlorflurenol, cinmethylin, clomazone, CPMF, cresol, ortho-dichlorobenzene,
dimepiperate, endothal, fluoromidine, fluridone, flurochloridone, flurtamone,
fluthiacet, indanofan, methazole, methyl isothiocyanate, nipyraclufen, OCH,
25 oxadiargyl, oxadiazon, oxaziclomefone, pentachlorophenol, pentoxazone,
phenylmercury acetate, pinoxaden, prosulfalin, pyribenzoxim, pyriftalid,
quinoclamine, rhodethanil, sulglycapin, thidiazimin, tridiphane, trimeturon,
tripropindan and tritac.

71

We claim

1. Methods to control certain invertebrates including insects in agricultural, urban, animal health, and industrial systems by directly or systemically applying to a locus where control is desired an effective amount of a compound of formula

5 (I)



wherein

X represents NO₂, CN or COOR⁴;

10 L represents a single bond or -CH-(CH₂)_m- wherein m is an integer from 1-3 in cases where R¹, S and L taken together represent a 4-, 5- or 6-membered ring;

R¹ represents methyl, ethyl, or -CH₂- in cases where R¹, S and L taken together represent a 4-, 5- or 6-membered ring;

15 R² and R³ independently represent hydrogen, methyl, ethyl, fluoro, chloro or bromo;

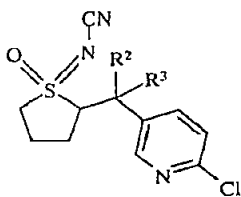
n is an integer from 0-3;

Y represents 6-halopyridin-3-yl, 6-(C₁-C₄)alkylpyridin-3-yl, 6-(C₁-C₄)alkoxy-pyridin-3-yl, 2-chlorothiazol-4-yl, 2-chlorothiazol-5-yl, or 3-chloroisoxazol-5-yl; and

20 R⁴ represents C₁-C₃ alkyl.

92

2. The method of Claim 1 in which X in the compound of Formula I represents CN.
3. The method of Claim 1 in which the compound of Formula I has the structure

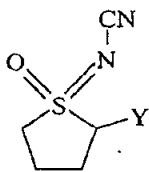


5

wherein

R² and R³ independently represent hydrogen or methyl.

4. The method of Claim 1 in which the compound of Formula I has the structure

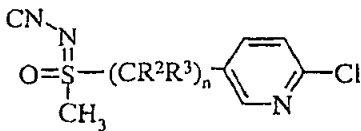


10

wherein

Y represents 6-halopyridin-3-yl.

5. The method of Claim 1 in which the compound of Formula I has the structure



15

13.

wherein

R^2 and R^3 independently represent hydrogen or methyl; and

$n=1-3$.

6. The method of Claim 1 in which a compound of formula I is used to
5 control insects systemically by root uptake.
7. The method of Claim 1 in which a compound of formula I is used to control insects systemically by seed treatment.
8. The method of Claim 1 in which a compound of formula I is used to control termites by contact or ingestion.
- 10 9. The method of Claim 1 in which a compound of formula I is used to control fleas by contact or ingestion.
10. The method of Claim 1 in which a compound of formula I is used to control ticks by contact or ingestion.

**USO DE SULFOXIMINAS N-SUBSTITUIDAS PARA EL CONTROL DE
PARASITOS INVERTEBRADOS**

DESCRIPCION DE LA INVENCION

5 Esta solicitud reclama el beneficio de la Solicitud Provisional de E.U.A. Serie No. 60/857,709, presentada el 8 de Noviembre del 2006.

0 La presente invención se refiere a la utilización de sulfoximinas N-substituidas para el control de parásitos invertebrados. Esta invención también incluye aplicaciones agrícolas y no agrícolas adecuadas para los compuestos, composiciones que contienen los compuestos, y métodos para controlar el parásito invertebrado utilizando los compuestos.

5 El desarrollo de resistencia a algunos insecticidas, incluyendo DDT, los carbamatos, los organofosfatos y los piretroides, es bien conocido. La introducción de insecticidas neonicotinoides ha proporcionado, a los agricultores, nuevas herramientas invaluable para manejar algunas de las plagas de cultivo más destructoras del mundo, principalmente aquellas de los órdenes de Homóptera y Coleóptera, incluyendo especies con una larga historia de resistencia a productos que se utilizaron en un principio. Imidacloprida fue el primer ingrediente activo principal de la clase de neonicotinoide en alcanzar el mercado. La investigación

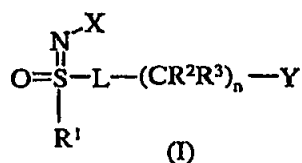
0 sobre moléculas con una estructura similar conteniendo la porción 6-cloro-3-piridilmetilo condujo a acetamiprida, nitenpiram y tiacloprida. La substitución de la porción cloropiridinilo por un grupo clorotiazolilo dio como resultado un segundo subgrupo de insecticidas neonicotinoides incluyendo clotianidina y tiametoxam. Aunque estos neonicotinoides han probado ser relativamente elásticos para el

5 desarrollo de resistencia, la susceptibilidad de *Myzus persicae* puede variar hasta 20 veces entre poblaciones (Foster et al., 2003 Pest Manag ScL 59: 166-173; Nauen and Denholm, 2005 Arch Insect Biochem Physiol. 58:200-215). Una resistencia más fuerte ha sido confirmada en algunas poblaciones de mosca blanca de la papa dulce, *Bemisia tabaci*. Durante 1990s, las especies resistentes

0 incrementaron la potencia con más cepas recientemente reunidas de esta mosca blanca, exhibiendo más de 100 veces de resistencia a imidacloprida, y niveles comparables de resistencia a tiametoxam y acetamiprida (Elbert and Nauen, 2000 Pest Manag ScL 56: 60-64; Rauch and Nauen, 2003 Arch Insects Biochem

Physiol. 54: 165-176; Gorman et al., 2003 Proc BCPC Intl Cong: Crop Science & Technology. 2: 783-788). También se ha encontrado resistencia a imidacloprida en otras especies objetivo clave, escarabajo de papa Colorado (*Leptinotarsa decemlineata*, CPB). Actualmente existen 42 ingredientes activos a través de varias clases, incluyendo órganofosfatos, carbamatos y piretroides, con resistencia reportada en CPB (Whalon et al., 2006 MSU database of pesticide resistance <http://www.cips.msu.edu/resistance/rmdb>). Imidacloprida fue el único insecticida neonicotinoide registrado para el control de CPB en las regiones de cultivo de papa de Estados Unidos hasta el 2002 cuando tiametoxam (y posteriormente otros neonicotinoides) fue introducido para controlar CPB. Altos niveles de resistencia a imidacloprida se encontraron en CPB adulto de Long Island, NY, y se vio resistencia cruzada a todos los neonicotinoides comerciales probados (Mota-Sanchez et al., 2006 Pest Manag ScL 62: 30-37). Por lo tanto, existe la necesidad de nuevos pesticidas, y particularmente compuestos que tengan nuevos modos de acción o atípicos, o compuestos que posean suficiente potencia y atributos especiales que permitan un control efectivo de plagas en sistemas agrícolas, urbanos y/o de salud animal a través de aspectos versátiles tales como aspersión, tratamiento de semilla, irrigación, cebo y similares.

Esta invención se refiere al control de parásitos invertebrados en sistemas agrícolas, urbanos, salud animal e industriales aplicando directa o sistémicamente a un sitio en donde se desea el control, una cantidad efectiva de un compuesto de la fórmula (I):



en donde:

X representa NO₂, CN o COOR⁴;

L representa un enlace individual de -CH-(CH₂)_m-, en donde m es un entero de 1-3 en casos en donde R¹, S y L tomados juntos representan un anillo de 4, 5 ó 6 miembros;

R^1 representa metilo, etilo, o $-\text{CH}_2-$ en casos en donde R^1 , S y L tomados juntos representan un anillo de 4, 5 ó 6 miembros;

R^2 y R^3 independientemente representan hidrógeno, metilo, etilo, fluoro, cloro o bromo;

5 n es un entero de 0-3;

Y representa 6-halopiridin-3-ilo, 6-($\text{C}_1\text{-C}_4$)alquilpiridin-3-ilo, 6-($\text{C}_1\text{-C}_4$)alcoxipiridin-3-ilo, 2-clorotiazol-4-ilo, 2-clorotiazol-5-ilo, o 3- cloroisoxazol-5-ilo; y

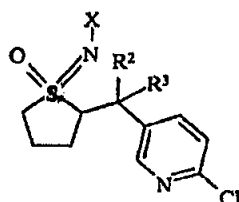
R^4 representa alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_3$.

Los compuestos preferidos de la fórmula (I) incluyen las siguientes clases:

0 (1) Compuestos de la fórmula (I), en donde X es NO_2 o CN, muy preferiblemente CN.

(2) Compuestos de la fórmula (I), en donde R^1 , S y L tomados juntos forman un anillo de 5 miembros estándar, $n=1$, e Y representa 6-cloropiridin-3-ilo, es decir, que tienen la estructura,

5

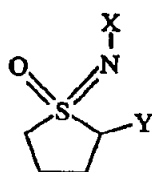


en donde:

X representa CN; y

0 R^2 y R^3 independientemente representan hidrógeno o metilo.

(3) Compuestos de la fórmula (I), en donde R^1 , S y L tomados juntos forman un anillo de 5 miembros estándar y $n = 0$, es decir, que tienen la estructura,



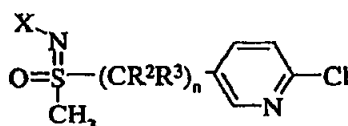
5

en donde:

X representa CN; y

Y representa 6-halopiridin-3-ilo.

(4) Compuestos de la fórmula (I), en donde R^1 representa CH_3 , L
5 representa un enlace individual e Y representa 6-halopiridin-3-ilo, es decir, que tiene la estructura,



0 en donde:

X representa CN;

R^2 y R^3 independientemente representan hidrógeno o metilo; y

$n = 1-3$.

Se apreciará por aquellos expertos en la técnica que los compuestos muy
5 preferidos son generalmente aquellos que están compuestos de combinaciones de las clases preferidas anteriores.

La invención proporciona usos específicos de los compuestos de la fórmula (I), los cuales serán descritos con detalle más adelante.

A través de este documento, todas las temperaturas se dan en grados
0 Celsius, y todos los porcentajes son porcentajes en peso a menos que se indique otra cosa.

A menos que específicamente se limite de otra manera, el término alquilo (incluyendo términos derivados tales como alcoxi), como se utiliza aquí, incluye grupos cíclicos de cadena recta y de cadena ramificada. De esta manera, los
5 grupos alquilo típicos son metilo, etilo, 1-metiletilo, propilo, 1,1-dimetiletilo y ciclopropilo, el término halógeno incluye flúor, cloro, bromo y yodo.

Los compuestos de esta invención pueden existir como uno más estereoisómeros. Los varios estereoisómeros incluyen isómeros geométricos, diaestereómeros y enantiómeros. De esta manera, los compuestos de la presente invención incluyen mezclas racémicas, estereoisómeros individuales y mezclas ópticamente activas. Se apreciará por aquellos expertos en la técnica que un estereoisómero puede ser más activo que otros. Los estereoisómeros individuales y mezclas ópticamente activas pueden ser obtenidas a través de procedimientos sintéticos selectivos, a través de procedimientos sintéticos convencionales utilizando materiales de partida resueltos o a través de procedimiento de resolución convencionales.

Previamente se han descrito métodos para la preparación de sulfoximinas, en la Publicación de Patente de E.U.A. 2005/0228027.

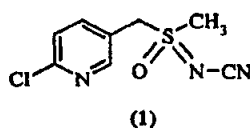
Ejemplos

Ejemplos I-III. Preparación de sulfoximinas N-substituidas

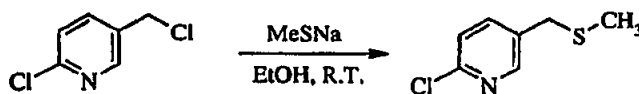
Las sulfoximinas I-III se prepararon a través de métodos previamente descritos en la Publicación de Patente de E.U.A. 2005/0228027.

Ejemplo I Preparación de [(6-Cloropiridin-3-ilmetil)](metil)(óxido- λ^4 -sulfanilidencianamida (1)

0



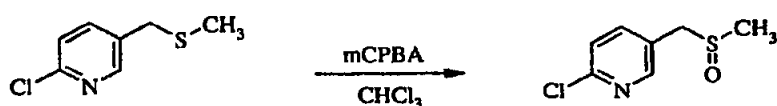
(A)



Una solución de 5-clorometil-2-cloropiridina (8.1 g, 50 mmoles) en etanol (50 ml) se agregó a una suspensión de tiometóxido de sodio sólido (4.2 g, 60 mmoles) en 100 ml e etanol bajo agitación. Se observó una reacción exotérmica durante la adición y después la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante la noche.

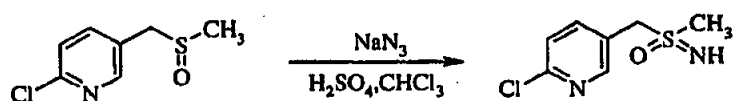
El solvente, etanol, se removió bajo presión reducida y el residuo se volvió a disolver en un solvente, éter-EtOAc y se mezcló con salmuera. Las dos fases se separaron y la capa orgánica se secó sobre Na_2SO_4 anhidro, se filtró, se concentró y se purificó pasando brevemente a través de un tapón de gel de sílice a través de elución con 40% EtOAc en hexano para dar 8.14 g de 2-cloro-5-[(metiltio)metil]piridina como un aceite incoloro en un rendimiento del 94%. El producto fue analíticamente puro y directamente se utilizó para el siguiente paso de reacción. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.28 (dd, 1H), 7.65 (dd, 1H), 7.30 (d, 1H), 3.63 (s, 2H), 2.00 (s, 3H).

(B)



A una solución de 2-cloro-5-[(metiltio)metil]piridina (7.60 g, 40 mmoles) en cloroformo (100 ml) enfriada en un baño de hielo-agua, se agregó una solución de 70-75% ácido m -cloroperbenzoico ($m\text{CPBA}$, 10.51 g, aproximadamente 44 mmoles) en cloroformo (110 ml) durante un período de 1.5 horas bajo agitación. La agitación se continuó durante otra hora a 0°C . se agregó metanol (12 ml) a la mezcla, la cual después se hizo burbujear con gas amoníaco para precipitar el ácido benzoico y extra $m\text{CPBA}$, si había. La TLC mostró que había una pequeña cantidad de material de partida sin reaccionar en la mezcla de reacción. La mayor parte de la sal de amonio se removió a través de filtración. El filtrado se concentró antes de cargarse en un tapón de gel de sílice tratada con Et_3N , y se eluyó con 10% MeOH en CH_2Cl_2 para dar 7.6 g de la 2-cloro-5-[(metilsulfinil)metil]piridina (92% rendimiento) como un aceite incoloro que regresó a un sólido blanco después de secado *al vacío*, p.f. $72-74^\circ\text{C}$. LC-MS (ELSD): masa calc. Para $\text{C}_7\text{H}_8\text{ClNOS}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 190.67. Encontrado: 190.21.

(C)



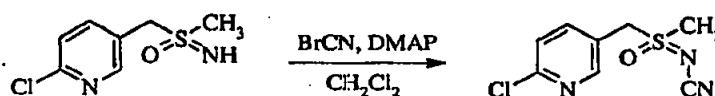
A una mezcla agitada de 2-cloro-5-[(metilsulfinil)metil]piridina (7.34 g, 39 mmoles) y azida de sodio (4.04 g, 62 mmoles) en cloroformo (80 ml) enfriada a 0°C se agregó lentamente ácido sulfúrico una velocidad de manera que la

temperatura no se elevó por arriba de 8°C. Después de que la adición terminó, el baño de hielo-agua se removió y la mezcla se calentó a 55°C durante 2.5 horas.

El solvente se decantó en un embudo de separación y el residuo pegajoso se agitó y se disolvió en agua. Después de algunos minutos, la mezcla acuosa se hizo básica a un pH de 8 agregando lentamente Na₂CO₃ sólido y después se saturó con NaCl sólido. La sal extra se removió a través de filtración (una porción del filtrado se succionó en una trampa y no se recuperó) y el filtrado se extrajo con CH₂Cl₂ tres veces. La capa orgánica combinada se secó sobre Na₂SO₄, se filtró, se concentró y el residuo se tituló en el solvente CH₂-Cl₂-éter (1:10, v/v). El sólido blanco se filtró, se lavó con CH₂Cl₂-éter (1:10, v/v) y se secó para dar 2.70 g de 2-cloro-5-[(metilsulfonimidoil)metil]piridina (34%) como un sólido blanco, p.f. 134.5-136°C. LC-MS (ELSD): masa calc. Para C₇H₉ClN₂OS [M+H]⁺ 203.67. Encontrado: 203.22

(D)

15



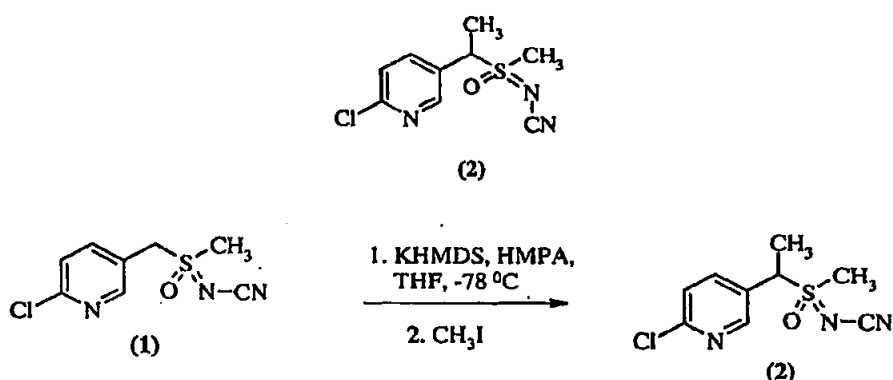
20

25

30

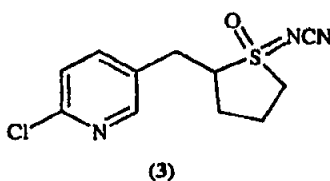
A una mezcla agitada de 2-cloro-5-[(metilsulfonimidoil)metil] piridina (2.04 g, 10 mmoles) y 4-dimetilaminopiridina (DMPA, 1.22 g, 10 mmoles) en CH₂Cl₂ (15 ml) se agregó bromuro de cianógeno (5.0 ml, 15 mmoles). Se observó una reacción exotérmica. La solución resultante se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas y se extinguió con una solución de 2N HCl acuoso. Después de la separación de las dos fases, la capa acuosa se extrajo con CH₂Cl₂ tres veces. La capa orgánica combinada se secó sobre Na₂SO₄, se filtró, se concentró, y se purificó sobre gel de sílice utilizando 5% MeOH en CH₂Cl₂ como eluyente para dar 1.51 g de 6-cloropiridin-3-il)metil[(metil)óxido-λ⁴-sulfanilidencianamida (1) en un rendimiento del 66% como un aceite verdoso, el cual se hizo un sólido verdoso mientras se secaba bajo vacío, p.f. 115-117°C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃ + CD₃OD) δ 8.49 (d, 1H), 7.96 (dd, 1H), 7.55 (d, 1H), 4.98 (s, 2H), 3.40 (s, 3H). ¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃ + CD₃OD) δ 153.6, 152.7, 143.2, 125.8, 123.1, 113.2, 57.86, 39.97. LC-MS (ELSD): masa calc. Para C₈H₈ClN₃OS [M+H]⁺ 228.68. Encontrado: 228.19

Ejemplo II. Preparación de [1-(6-cloropiridin-3-il)etil](metil)óxido- λ^4 -sulfanilidencianamida (2)

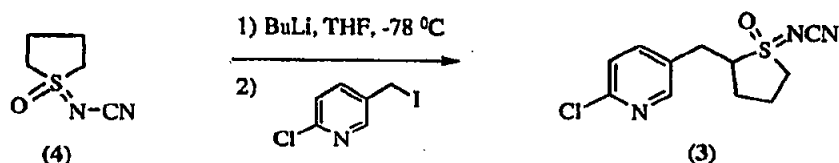


A una solución de N-cianosulfoximina (1) (0.34 g, 1.5 mmoles) y hexametilfosforamida (HMPA) (0.14 ml, 0.8 mmoles) en 15 ml de tetrahidrofurano (THF) anhidro se agregó una solución gota a gota de 0.5 M de bis(trimetilsilil)amida de potasio (KHMDS) en tolueno (3.6 ml, 1.8 mmoles) a -78°C . después de 45 minutos, se agregó yodometano (0.11 ml, 1.8 mmoles) en una porción a través de una jeringa. Después de 10 minutos, la temperatura se dejó elevar a 0°C . Después de agitar durante 1.5 horas, la reacción se extinguió con NH_4Cl acuoso, saturado, se diluyó con salmuera y se extrajo con CH_2Cl_2 tres veces. La capa orgánica combinada se secó sobre Na_2SO_4 , se filtró y se concentró. El residuo primero se purificó sobre gel de sílice dos veces, primero se eluyó con 2% MeOH en CH_2Cl_2 (v/v) y la segunda vez con 9% acetona en CH_2Cl_2 (v/v) para dar 0.217 g de N-cianosulfoximina (2) mono-metilada en un rendimiento del 60% ($[\text{M}-\text{H}^+] = 242, 244$) como una mezcla de diaestereómeros. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.47 (m, 1H), 7.88 (m, 1H), 7.48 (m, 1H), 4.63 (q, 1H), 3.11 & 3.10 (m, 3H), 1.98 (m, 3H). ^{13}C NMR (300 MHz, d_6 -DMSO) δ 151.46 & 151.22, 140.80 & 140.64, 127.55 & 127.31, 124.60 & 124.58, 112.27 & 111.96, 62.31 & 62.25, 37.68 & 37.47m 13.34 & 13.29. LC-MS (ELSD): masa calc. para $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ClN}_3\text{OS}$ $[\text{M}-\text{H}]^+$ 243.72. Encontrado 242.21.

Ejemplo III. Preparación de 2-[(6-cloropiridin-3-il)metil]-1-óxidotetrahydro-1H- λ^4 -tien-1-ilidencianamida (3)



El material de partida, 1-óxidotetrahidro-1H-1- λ^4 -tien-1-ilidencianamida (4) se preparó a partir de 1-óxido de tetrahidrotiofeno a través de un procedimiento de dos pasos como se describe en el Ejemplo I, pasos (C) y (D): iminación de los sulfóxidos con azida de sodio y N-cianuración de la sulfoximina resultante con bromuro de cianógeno. ^{13}C NMR (CDCl_3): 112.3, 52.9.



A una solución de N-ciano sulfoximina (0.164 g, 1.0 mmoles) en 8 ml de THF se agregó 2.5 M de BuLi en hexano (0.44 ml, 1.1 mmoles) a -78°C . Después de 1 hora, se agregó una suspensión de 2-cloro-5-yodometilpiridina en 3 ml de THF en una porción a través de una jeringa. Después de 30 minutos, la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 3 horas. La reacción se extinguió con cloruro de amonio y se procesó. El producto crudo primero se cargó a una columna de gel de sílice eluida con 5% MeOH en CH_2Cl_2 , seguido por HPLC de preparación de fase inversa para dar 0.106 g del producto 3 deseado en un rendimiento del 34% como una mezcla de diaestereómeros. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.31 (m, 1H), 7.64 (m, 1H), 7.34 (dd, 1H), 3.24-3.81 (m, 4H), 2.89-3.40 (m, 1H), 1.91-2.52 (m, 4H). LC-MS (ELSD): masa calc. para $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{ClINOS}$ $[\text{M}-\text{H}]^+$ 268.74. Encontrado 268.27.

Ejemplos IV-X. Pruebas Insecticidas

Los compuestos identificados en los ejemplos anteriores se probaron contra áfido de algodón, áfido de durazno verde, fulgomorfo café y/o Cicadellidae verde (insectos diminutos comedores de plantas en la superfamilia Membracoidea en el orden Hemiptera) a través de absorción de raíz y tratamiento de semilla, contra termitas a través de contacto e ingestión, contra pulga de gato y garrapata café de perro a través de contacto utilizando procedimientos descritos más adelante.

Ejemplo IV. Prueba Insecticida para áfido de durazno verde (*Myzus persicae*) en un ensayo de absorción de raíz

Estos ensayos se diseñaron para evaluar la posibilidad de utilizar los compuestos identificados en los ejemplos anteriores para aplicaciones tales como

82

charolas de cultivo asiduo, agua de trasplante y/o irrigación. Se evaluó la actividad contra áfido de durazno verde en un ensayo de absorción de raíz. Se utilizaron pimientos (*Capsicum annum* var. California Wonder) como plantas de prueba y se desarrollaron en tapones de lana de roca. Las plantas crecieron para expandir la primera etapa de hoja verdadera. Los tapones de lana de roca conteniendo plantas individuales se colocaron en copas de 28.35 gramos y se rodearon con arena blanca limpia. Se utilizaron cinco plantas para cada tratamiento. Se aplicó un volumen de 5 ml de las soluciones de prueba a cada copa (cada planta). Después de la aplicación de insecticida, las plántulas se infestaron con áfidos de durazno verde y se mantuvieron en una cámara de crecimiento (25°C, 50% RH, 16 horas de luz: 8 horas de oscuridad). Se contó el número de áfidos vivos sobre cada planta 3 días después de la infestación. Los cálculos para el % de Control se basaron en una base corregida comparado con las poblaciones de las plantas de referencia.

$$\% \text{ de Control Corregido} = 100 * (X - Y)/X$$

en donde X = No. de áfidos vivos en plantas de referencia

Y = No. de áfidos vivos en plantas tratadas

Ensayo 1: El compuesto (3) se probó a una escala de dosis de 5-500 µg/planta. Se hizo una solución de abastecimiento de 1000 ppm (1 mg/ml) disolviendo el compuesto de prueba técnico en acetona:etanol (90:10). La concentración de prueba más alta (100 ppm, 500 µg/5 ml) se preparó diluyendo 2.5 ml de la solución de abastecimiento con 22.5 ml de agua DI. Las concentraciones de prueba más bajas (25 ml) similarmente se prepararon diluyendo alícuotas de la solución de abastecimiento con agua DI. Las plantas de referencia recibieron agua DI solamente. Los valores de % de Control Corregido de las evaluaciones de prueba se proporcionan en el Cuadro 1.

Cuadro 1.

Actividad sistémica contra áfido de durazno verde en pimiento

Comp. #	Dosis, µg/planta	% de Control, absorción de raíz sistémica
3	5	10
	50	88
	500	100

Ensayo 2: Los compuestos (2) se probaron a una escala de dosis de 0.80-50 µg/planta. Se hizo una solución de abastecimiento de 1000 ppm disolviendo 2 mg del compuesto de prueba técnico en 2 ml de acetona. La concentración de prueba más alta (10 ppm, 50 µg/ 5 ml) se preparó diluyendo 0.32 ml de la solución de abastecimiento con 1.6 ml de acetona y 30.08 ml de agua DI, conteniendo 6% de acetona. Las concentraciones de prueba más bajas se prepararon diluyendo secuencialmente 6.5 ml de una concentración más alta (empe4zando de la solución de prueba de 10 ppm) con 26.0 ml de acetona : agua DI (6:94). El sistema de solvente/diluyente (6% acetona) se utilizó como referencia. Los valores del % de Control Corregido a partir de las evaluaciones de prueba más bajas se proporcionan en el Cuadro 2.

Cuadro 2.

Actividad sistémica contra áfido de durazno verde en pimiento

Comp. #	Dosis, µg/planta	% de Control, absorción de raíz sistémica
2	0.08	41
	0.4	48
	2	95
	10	99

Ejemplo V. Prueba insecticida para fulgomorfo café (*Nilaparvata lugens*) y Cicadellidae verde (*Nephotettix* sp.) en ensayos de absorción de raíz

Estos ensayos fueron diseñados para evaluar la posibilidad de utilizar los compuestos de la invención para aplicaciones tales como charolas de cultivo asiduo, agua de trasplante y/o irrigación. Se realizaron ensayos sistémicos de absorción de raíz tanto en fulgomorfo café como Cicadellidae verde. Se sumergieron plántulas de arroz de 4 semanas de edad a una profundidad de 3 cm de agua en la porción inferior (altura 5 cm, diámetro 3 cm) de un cilindro de vidrio de 2 partes (altura 18 cm, diámetro 3 cm). Se utilizó un tamiz de metal para mantener las plántulas dentro de la porción inferior. Se utilizó cinta Scotch para unir las dos porciones del cilindro después de establecer las plántulas. Se utilizó una tapa de metal para cubrir el cilindro. Fueron 4 cilindros para cada tratamiento. El compuesto de prueba se disolvió en acetona para hacer una solución de abastecimiento de 10,000 ppm, la cual se incorporó a concentraciones de prueba

85

5 finales de 5, 2, 1, 0.5, 0.25 ppm en el agua en donde se sumergieron las plántulas de arroz. Se introdujeron cinco ninfas 3ª instar de fulgomorfo café o Cicadellidae verde, cultivadas en laboratorio, en cada cilindro 3 horas después de la aplicación de insecticida. Las unidades de prueba tratadas se mantuvieron en una cámara de crecimiento con las siguientes condiciones: temperatura 28±0.5°C; humedad relativo 70±0.5%; fotoperiodo: 14 horas de luz : 8 horas de oscuridad. Se observó la mortalidad de insectos en los días 2 y 6 después de la infestación. Los valores del % de Control Corregido relativo a mortalidad en un solvente de referencia a partir del día 6 de observación se proporcionan en el Cuadro 3.

0 **Cuadro 3.**
Actividad sistémica contra insectos en arroz

5

Comp. #	% Control, absorción sistémica de raíz		
	Conc. ppm	Fulgomorfo café	Cicadellidae verde
2	0.25	55	45
	0.50	80	65
	1.00	100	100
	2.00	100	100
	5.00	100	100

Ejemplo VI. Prueba insecticida para áfido de algodón (*Aphis gossypii*) en un ensayo de cubierta de semilla

0 Se probaron compuestos seleccionados de la invención en ensayos diseñados para evaluar su actividad sistémica para el control de áfido de algodón a través de cubierta de semilla antes de la plantación. El cultivo utilizado en estos ensayos fue calabaza híbrida (var. Pic-N-Pic). El compuesto de prueba se formuló en un formulación de 10% SC. Se utilizaron diez semillas de calabaza para cada tratamiento. Las semillas se colocaron sobre papel encerado y se utilizó una
5 pipeta para aplicar las formulaciones originales o diluidas a cada semilla. Las semillas tratadas secadas con aire fueron individualmente plantadas en macetas de 7.62 centímetros conteniendo una mezcla metro. Las macetas se colocaron en un carro de California y se llevaron al invernadero solo para sub-riego. En el número específico de días después de la plantación, las plantas fueron infestadas
0 con aproximadamente 40 áfidos sin alas. Las plantas infestadas se mantuvieron

en un cuarto de mantenimiento ambiental (23°C, 40% RH, 16 horas de luz : 8 horas de oscuridad) durante tres días antes de que el número de áfidos vivos se contara bajo un microscopio. Los cálculos para el % de Control se basaron en una base corregida comparado con las poblaciones en las plantas de referencia
5 geminadas de semillas tratadas con la plantilla de formulación.

% de Control Corregido = 100 * (X – Y)/X

en donde X = No. de áfidos vivos en plantas de referencia

Y = No. de áfidos vivos en plantas tratadas

Ensayo 1. Se probaron los compuestos (1) y (2) a 3 mg/semilla. Se utilizó la
0 formulación original de 10% SC. Se roció la mitad (15 ul) de la muestra sobre un lado de una semilla. Una vez seca (aproximadamente 1 hora), la semilla se extendió y la otra mitad de la muestra se roció sobre el otro lado. Después de 14 y 25 días de la plantación, las infestaciones de áfido se condujeron en las 1ª. y 2ª. hojas verdaderas, respectivamente. Los valores de % de Control Corregido del
5 ensayo de proporcionan en el Cuadro 4.

Cuadro 4.

Actividad sistémica contra áfido de algodón a través del tratamiento de semilla de calabaza

10

Comp. #	Dosis, mg/semilla	% Control, cubierta de semilla, sistémica	
		1ª. hoja, 14 días después de plantación	2ª. hoja, 25 días después de plantación
1	3	100	99.6
2	3	100	99.8

Ensayo 2. El compuesto (2) se probó a 0.1 y 1 mg/semilla. Para el
15 tratamiento de 1 mg/semilla, se utilizó la formulación original al 10%. Para el tratamiento de 0.1 mg/semilla, la formulación al 10% se diluyó 10X con agua DI antes de la aplicación. Una mitad (5 ul) de la muestra se roció sobre un lado de una semilla. Una vez seca (aproximadamente 1 hora), la semilla se extendió y la

otra mitad de la muestra se roció sobre el otro lado. Después de 13 días de la plantación, la 1ª. hoja fue infestada. Los valores e % de Control Corregido del ensayo se proporcionan en el Cuadro 5.

Cuadro 5.

5 **Actividad sistémica contra áfido de algodón a través de tratamiento de semilla de calabaza**

Comp. #	Dosis, µg/planta	% de Control, cubierta de semilla, sistémica
2	0.1	36.5
	1	99.8

0

Ejemplo VII. Prueba insecticida para áfido de ave cereza avena (arándano) (*Rhopalosiphum padi*) en el ensayo de cubierta de semilla

Se colocaron 20 semillas de trigo de primavera (*Triticum aestivum* var. Yuma) sobre un papel encerado. Se utilizó una pipeta para aplicar una formulación SC al 10% del compuesto de prueba a cada semilla. Se aplicaron dos aplicaciones de 6.7 µl cada una, a una semilla, esperando hasta que la semilla se secase con aire entre las aplicaciones. La cantidad total de ingrediente activo aplicado a cada semilla fue de 1.34 mg. Todas las semillas cubiertas se plantaron en macetas de 7.62 centímetros conteniendo mezcla metro de invernadero, con 4 semillas usadas en cada maceta. También se plantó, para control, un número apropiado de semillas no tratadas. Las macetas se colocaron en un carro de California y se llevaron a un invernadero para sub-irrigación inicial y subsecuente. Cuando las plantas germinaron y se desarrollaron a la etapa 1-2 de hoja extendida, se infestaron con áfido de ave cereza avena. Las plantas infestadas se mantuvieron en una cámara ambiental (23°C, 40% RH, 16 horas de luz : 8 horas de oscuridad) durante 4 días antes de que se condujera una valoración de poblaciones de áfidos. Los cálculos para el % de Control se basaron en una base corregida comparado con las poblaciones de los controles no tratados.

5

% de Control Corregido = 100 * (X – Y)/X

en donde X = No. de áfidos vivos en plantas no tratadas

Y = No. de áfidos vivos en plantas tratadas

Los valores de % de Control Corregido de los ensayos se proporcionan en el Cuadro 6.

5 Cuadro 6.

Actividad sistémica contra áfido de ave cereza avena a través de tratamiento de semilla de trigo

Comp. #	Dosis, mg/semilla	% Control, cubierta de semilla, sistémica
2	1.34	100

0

Ejemplo VIII. Prueba insecticida para termita subterránea Oriental (*Reticulitermes flavipes*) en un ensayo de papel filtro

Se evaluó la actividad del Compuesto (2) para su actividad en termitas subterráneas Orientales. Se formuló un material técnico del compuesto de prueba en acetona en una base p/p para suministrar, 1000, 500, 200, 50, 12.5, 3.12 y 0.78 ppm a filtros de papel Whatman No. 1 de 42.5 mm por 200 ul de solución de la pipeta. Cada concentración de prueba se aplicó a seis papeles de filtro (6 reps). También se prepararon seis unidades de control de solo acetona y seis unidades de control de solo agua DI. Los filtros de papel se secaron durante la noche en la capucha de humo antes de que se colocaran en cajas de Petri de plástico marca Fisher de 60 X 15 mm. Se surtió un volumen de 200 ul de agua DI a través de una pipeta sobre cada papel filtro en el momento del inicio de la prueba, justo antes de infestar con termitas. Se agregaron diez termitas trabajadoras a cada caja de Petri y se cubrieron. Las cajas de Petri infestadas se colocaron en un aparato Conviron de laboratorio a 28°C y 60% RH. Se registró la mortalidad de termitas a los 1, 2, 4, 7 y 10 días después de la infestación (DAI). Durante toda la prueba, se agregó un promedio de 150 ul de agua DI diariamente a los papeles filtro para retener la humedad. Los resultados se presentan en el Cuadro 7.

Cuadro 7.

Actividad contra termitas

Comp. #	Conc., ppm	% Mortalidad de Termitas				
		1 DAI	2 DAI	4 DAI	7 DAI	10 DAI
2	0.78	0	2	2	7	10
	3.13	0	3	43	60	60
	12.5	15	32	60	63	63
	50	15	27	67	92	93
	200	37	58	87	97	100
	500	38	60	93	100	100
	1000	47	68	92	100	100
Control Acetona	-	0	0	0	2	3
Control Agua DI	-	7	7	7	7	7

Ejemplo IX. Prueba insecticida para pulga de gato (*Ctenocephalides felis*) en un ensayo de lana de filtro

Se evaluó el compuesto (2) en una serie de respuesta de dosis para establecer la escala de actividad del compuesto de prueba. Se disolvió el material técnico en acetona y se diluyó con el mismo solvente para obtener las concentraciones de prueba. Se condujeron bioensayos tratando lana de filtro de acuario de poliéster con 1.0 ml de la solución de prueba, saturando concienzudamente el substrato y dejando que éste se secara durante al menos 1 hora. La lana de filtro seca después se colocó en cajas de Petri de plástico de 10 cm y se cubrieron con la tapa. Cada tratamiento se repitió 5 veces. Se colocaron aproximadamente 15 pulgas de gato adultas no alimentadas en cada réplica de cada dosis y se evaluaron. La mortalidad se determinó a las 2, 8, 24 y 48 horas después de la introducción de las pulgas al sistema de prueba. Se determinó el porcentaje de mortalidad media de cada grupo de dosis e intervalo de tiempo y los resultados a partir de la observación de 48 horas se presentan en el Cuadro 8.

Cuadro 8.

Porcentaje de mortalidad media de pulgas de gato
después de 48 horas de exposición

Comp. #	Conc., ppm	% Mortalidad de Pulgas
2	0.5	52.4
	5.0	74.4
	50.0	76.6
	500.0	83.8
	5,000.0	100

Ejemplo X. Prueba insecticida para garrapata café de perro (*Rhipicephalus sanguineus*) en un ensayo de placa de vidrio

Se evaluó el Compuesto (2) en una serie de respuesta de dosis para establecer la escala de actividad del compuesto de prueba. Se disolvió el material técnico en acetona y se diluyó con el mismo solvente para obtener las concentraciones de prueba. Se condujeron bioensayos de garrapata aplicando 1.0 ml de la sustancia de prueba para limpiar las placas de vidrio secas confinadas por círculos de lápiz de grasa de 10 cm trazados en las placas y se diseminó uniformemente con un cepillo de ácido. Las placas se dejaron secar durante al menos 1 hora antes de que las garrapatas adultas se confinaran al substrato tratado utilizando tapas de cajas de Petri de 10 cm. Cada tratamiento se repitió 5 veces. Aproximadamente 5garrapatas adultas se colocaron en cada réplica. La mortalidad se valoró a las 2, 8, 24 y 48 horas después de la introducción de las garrapatas al sistema de prueba. Se determinaron el porcentaje de mortalidad media para cada grupo de dosis e intervalo de tiempo y los resultados de la observación de 48 horas se presentan en el Cuadro 9.

91

Cuadro 9.

Porcentaje de mortalidad media de garrapatas cafés de perro después de exposiciones de 48 horas

Comp. #	Conc., ppm	% Mortalidad de Garrapatas
2	5.0	52.0
	50.0	56.0
	500.0	84.0

Utilidad de Insecticida

Los compuestos de la invención son útiles para el control de invertebrados, incluyendo insectos. Por lo tanto, la presente invención también está dirigida a un método para inhibir un insecto, el cual comprende aplicar una cantidad inhibidora de insecto de un compuesto de la fórmula (I) a un sitio del insecto, al área que será protegida, o directamente en el insecto que debe ser controlado. Los compuestos de la invención también pueden ser utilizados para controlar otros parásitos invertebrados tales como ácaros y nemátodos.

El "sitio" de insectos u otras plagas en un término utilizado aquí para referirse al ambiente en donde los insectos u otras plagas viven o en donde están presentes sus huevos, incluyendo el aire que los rodea, el alimento que comen, u objetos con los que están en contacto. Por ejemplo, los insectos que comen, dañan o están en contacto con plantas comestibles, mercancías, ornamentales, césped o pastura, pueden ser controlados aplicando los compuestos activos la semilla de la planta antes de la plantación, a la plántula, o en el corte que se plantó, las hojas, tallos, frutos, granos y/o raíces, o a la tierra u otro medio de crecimiento antes o después de que el cultivo es plantado. La protección de estas plantas contra virus, hongos o enfermedades bacterianas también puede lograrse indirectamente controlando plagas que se alimentan de la savia, tales como mosca blanca, fulgomorfo, áfido y ácaro rojo. Dichas plantas incluyen aquellas que se crían a través de aspectos convencionales y que son genéticamente modificadas utilizando biotecnología moderna para ganar resistencia a insecto, resistencia a herbicidas, mejorar nutrición, y/o cualquier otro rasgo benéfico.

Se contempla que los compuestos también pueden ser útiles para proteger textiles, papel, grano almacenado y otros productos alimenticios, casas y otras construcciones que pueden estar ocupadas por seres humanos y/o compañeros, granja, rancho, zoológico, u otros animales, aplicando un compuesto activo a o
 5 cerca de dichos objetos. Los animales domésticos, construcciones o seres humanos pueden ser protegidos con los compuestos controlando parásitos invertebrados y/o nemátodos que son parásitos o son capaces de transmitir enfermedades infecciosas. Dichas plagas o parásitos incluyen, por ejemplo, niguas, ácaros, piojos, mosquitos, moscas, pulgas y gusanos del corazón. Las
 10 aplicaciones no agronómicas también incluyen el control de parásitos invertebrados en bosques, en corrales, a lo largo de bordes del camino y derecho de paso de ferrocarril.

El término "inhibir un insecto" se refiere a una disminución en los números de insectos vivos, o una disminución en el número de huevos de insecto viables.
 15 El grado de reducción logrado por un compuesto depende de, por supuesto, la velocidad de aplicación del compuesto, el compuesto particular utilizado, y la especie de insecto objetivo. Por lo menos se debe utilizar una cantidad de inactivación. El término "cantidad de inactivación de insecto" se utiliza para describir la cantidad, la cual es suficiente para ocasionar una reducción medible en
 20 la población de insecto tratada. Generalmente, generalmente, se utiliza una cantidad en la escala de aproximadamente 1 a aproximadamente 1000 ppm en peso del compuesto activo. Por ejemplo, los insectos u otras plagas que pueden ser inhibidos incluyen, pero no se limitan a:

Lepidóptera - *Heliothis* spp., *Helicoverpa* spp., *Spodoptera* spp., *Mythimna*
 25 *unipuncta*, *Agrotis ipsilon*, *Earias* spp., *Euxoa auxiliaris*, *Trichoplusia ni*, *Anticarsia gemmatilis*, *Rachiplusia nu*, *Plutella xylostella*, *Chilo* spp., *Scirpophaga incertulas*, *Sesamia inferens*, *Cnaphalocrocis medinalis*, *Ostrinia nubilalis*, *Cydia pomonella*, *Carposina niponensis*, *Adoxophyes orana*, *Archips argyrospilus*, *Pandemis heparana*, *Epinotia aporema*, *Eupoecilia ambiguella*, *Lobesia botrana*, *Polychrosis*
 30 *viteana*, *Pectinophora gossypiella*, *Pieris rapae*, *Phyllonorycter* spp., *Leucoptera malifoliella*, *Phyllocnistis citrella*

Coleóptera - *Diabrotica* spp., *Leptinotarsa decemlineata*, *Oulema oryzae*, *Anthonomus grandis*, *Lissorhoptrus oryzophilus*, *Agriotes* spp., *Melanotus communis*, *Popillia japonica*, *Cyclocephala* spp., *Tribolium* spp.

Homóptera - *Aphis* spp., *Myzus persicae*, *Rhopalosiphum* spp., *Dysaphis plantaginea*, *Toxoptera* spp., *Macrosiphum euphorbiae*, *Aulacorthum solani*, *Sitobion avenae*, *Metopolophium dirhodum*, *Schizaphis graminum*, *Brachycolus noxius*, *Nephotettix* spp., *Nilaparvata lugens*, *Sogatellafurcifera*, *Laodelphax striatellus*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aleurodes proletella*, *Aleurothrixus floccosus*, *Quadraspidiotus perniciosus*, *Unaspis yanonensis*, 5 *Ceroplastes rubens*, *Aonidiella aurantii*

Hemíptera - *Lygus* spp., *Eurygaster maura*, *Nezara viridula*, *Piezodorus guildingi*, *Leptocorisa varicornis*, *Cimex lectularius*, *Cimex hemipterus*

0 Tisanóptera - *Frankliniella* spp., *Thrips* spp., *Scirtothrips dorsalis*

Isóptera - *Reticulitermes flavipes*, *Coptotermes formosanus*, *Reticulitermes virginicus*, *Heterotermes aureus*, *Reticulitermes hesperus*, *Coptotermes frenchii*, *Shedorthinotermes* spp., *Reticulitermes santonensis*, *Reticulitermes grassei*, *Reticulitermes banyulensis*, *Reticulitermes speratus*, *Reticulitermes hageni*, 5 *Reticulitermes tibialis*, *Zootermopsis* spp., *Incisitermes* spp., *Marginitermes* spp., *Macrotermes* spp., *Microcerotermes* spp., *Microtermes* spp.

Díptera - *Liriomyza* spp., *Musca domestica*, *Aedes* spp., *Culex* spp., *Anopheles* spp., *Fannia* spp., *Stomoxys* spp.,

0 Himenóptera - *Iridomyrmex humilis*, *Solenopsis* spp., *Monomorium pharaonis*, *Atta* spp., *Pogonomyrmex* spp., *Camponotus* spp., *Monomorium* spp., *Tapinoma sessile*, *Tetramorium* spp., *Xylocapa* spp., *Vespula* spp., *Polistes* spp.

Mallophaga (piojos mscadores)

Anoplura (piojos succionadores) - *Pthirus pubis*, *Pediculus* spp.

5 Ortóptera (saltamontes, grillos) - *Melanoplus* spp., *Locusta migratoria*, *Schistocerca gregaria*, *Gryllotalpidae* (grillos topo).

Blattoidea (cucarachas) - *Blatta orientalis*, *Blattella germanica*, *Periplaneta americana*, *Supella longipalpa*, *Periplaneta australasiae*, *Periplaneta brunnea*, *Parcoblatta pennsylvanica*, *Periplaneta fuliginosa*, *Pycnoscelus surinamensis*,

Sifonáptera - *Ctenophalides* spp., *Pulex irritans*

Acari - *Tetranychus spp.*, *Panonychus spp.*, *Eotetranychus carpini*, *Phyllocoptruta oleivora*, *Aculus pelekassi*, *Brevipalpus phoenicis*, *Boophilus spp.*, *Dermacentor variabilis*, *Rhipicephalus sanguineus*, *Amblyomma americanum*, *Ixodes spp.*, *Notoedres cati*, *Sarcoptes scabiei*, *Dermatophagoides spp.*

- 5 Nemátodo - *Dirofilaria immitis*, *Meloidogyne spp.*, *Heterodera spp.*, *Hoplolaimus columbus*, *Belonolaimus spp.*, *Pratylenchus spp.*, *Rotylenchus reniformis*, *Criconemella ornata*, *Ditylenchus spp.*, *Aphelenchoides besseyi*, *Hirschmanniella spp.*

Composiciones

- 0 Los compuestos de esta invención se aplican en la forma de composiciones que son modalidades importantes de la invención, y que comprenden un compuesto de esta invención y un vehículo inerte fitológicamente aceptable. El control de las plagas se logra aplicando los compuestos de la invención en formas de atomizadores, tratamiento tópico, geles, cubiertas de semilla,
- 5 microencapsulaciones, absorción sistémica, cebos, marcadores de oreja, bolos, niebla termal, aerosoles fumigantes, polvos y muchos otros. Las composiciones son formulaciones ya sea sólidas o líquidas concentradas, las cuales se dispersan en el agua para la aplicación, o son formulaciones en polo o granuladas que se aplican sin tratamiento adicional. Las composiciones se preparan de acuerdo con
- 0 procedimientos y fórmulas que son convencionales en la técnica química agrícola, pero que son novedosas e importantes debido a la presencia de los compuestos de esta invención. Algo de descripción de la formulación de las composiciones se proporcionará sin embargo, para asegurar que los químicos agrícolas fácilmente pueden preparar cualquier composición deseada.
- 5 Las dispersiones en donde los compuestos se aplican por lo regular son suspensiones o emulsiones acuosas preparadas a partir de formulaciones concentradas de los compuestos. Dichas formulaciones solubles en agua, que se pueden suspender en agua o emulsificables son ya sea sólidas, usualmente conocidas como polvos humectables, o líquidas, usualmente conocidas como
- 0 concentrados emulsificables o suspensiones acuosas. Los polvos humectables, los cuales pueden ser compactados para formar gránulos dispersables en agua, comprenden una mezcla íntima del compuesto activo, un vehículo inerte y agentes tensoactivos. La concentración del compuesto activo es usualmente de

aproximadamente 10% a aproximadamente 90% en peso. El vehículo inerte usualmente se elije de entre arcillas de atapulgit, arcillas de montmorillonita, tierras diatomáceas, o silicatos purificados. Los agentes tensoactivos efectivos que comprenden de aproximadamente 0.5% a aproximadamente 10% del polvo humectable, se encuentran entre las ligninas sulfonadas, los nftalensulfonatos condensados, los nftalensulfonatos, los alquibencensulfonatos, los alquil sulfatos, y agentes no iónicos tales como aductos de óxido de etileno de alquil fenoles.

Los concentrados emulsificables de los compuestos comprenden una concentración conveniente de un compuesto, tal como de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 gramos por litro de líquido, equivalente de aproximadamente 10% a aproximadamente 50%, disueltos en un vehículo inerte, el cual es ya sea un solvente miscible con agua o una mezcla de solvente orgánico no miscible con agua y emulsificantes. Los solventes orgánicos útiles incluyen aromáticos, en especial xilenos, y las fracciones de petróleo, especialmente las porciones nftalénica y olefínica de alta ebullición de petróleo tal como nafta aromática pesada. También se pueden utilizar otros solventes orgánicos, tales como los solventes terpénicos incluyendo derivados de colofonia, cetonas alifáticas tales como ciclohexanona, y alcoholes complejos tales como 2-etoxietanol. Los emulsificantes adecuados para concentrados emulsificables se seleccionan de agentes tensoactivos aniónicos y/o no iónicos convencionales, tales como aquellos discutidos anteriormente.

Las suspensiones acuosas comprenden suspensiones de compuestos insolubles en agua de esta invención, dispersados en un vehículo acuoso a una concentración en la escala de aproximadamente 5% a aproximadamente 50% en peso. Las suspensiones se preparan moliendo finamente el compuesto, y mezclándolas vigorosamente en un vehículo compuesto de agua y agentes tensoactivos seleccionados de los mismos tipos discutidos anteriormente. También se pueden agregar ingredientes inertes, tales como sales inorgánicas y gomas sintéticas o naturales, para incrementar la densidad y la viscosidad del vehículo acuoso. Por lo general es más efectivo moler y mezclar el compuesto al mismo tiempo preparando la mezcla acuosa, y homogeneizándola en un implemento tal como un molino de arena, molino de bolas, u homogenizador de tipo pistón.

Los compuestos también pueden ser aplicados como composiciones granuladas, las cuales son particularmente útiles para aplicaciones a la tierra. Las composiciones granuladas usualmente contienen de aproximadamente 0.5% a aproximadamente 10% en peso del compuesto, dispersadas en un vehículo inerte, el cual consiste completamente o en gran parte de arcilla o una sustancia similar no costosa. Dichas composiciones usualmente se preparan disolviendo el compuesto en un solvente adecuado y aplicándolas a un vehículo granulado, el cual ha sido pre-formado al tamaño de partícula apropiado, en la escala de aproximadamente 0.5 a 3 mm. Dichas composiciones también pueden ser formuladas haciendo una masa o pasta del vehículo y el compuesto y triturando y secando para obtener el tamaño de partícula granulado deseado.

Los polvos que contienen los compuestos se preparan simplemente mezclando íntimamente el compuesto en forma de polvo con un vehículo agrícola en polvo adecuado, tal como arcilla de caolín, roca volcánica molida, y similares. Los polvos convenientemente pueden contener de aproximadamente 1% a aproximadamente 10% del compuesto.

Es igualmente práctico, cuando es deseable por alguna razón, aplicar el compuesto en la forma de una solución en un solvente orgánico apropiado, usualmente un aceite de petróleo blando, tal como los aceites de atomizador, los cuales son ampliamente utilizados en química agrícola.

Los insecticidas y acaricidas generalmente son aplicados en la forma de una dispersión del ingrediente activo en un vehículo líquido. Es convencional referirse a velocidades de aplicación en términos de la concentración del ingrediente activo en el vehículo. El vehículo más ampliamente utilizado es agua.

Los compuestos de la invención también pueden ser aplicados en la forma de una composición en aerosol. En dichas composiciones, el compuesto activo se disuelve o dispersa en un vehículo inerte, el cual es una mezcla de propulsor de generación de calor. La composición en aerosol se empaca en un contenedor, a partir del cual la mezcla es surtida a través de una válvula de atomización. Las mezclas de propulsor comprenden ya sea hidrocarburos de baja ebullición, los cuales pueden ser mezclados con solvente orgánicos, o suspensiones acuosas presurizadas con gases inertes o hidrocarburos gaseosos.

La cantidad real del compuesto que se aplicará al sitio de insectos y ácaros no es crítica y fácilmente puede ser determinada por aquellos expertos en la técnica en vista de los ejemplos anteriores, en general, se espera que concentraciones de 10 ppm a 5000 ppm en peso del compuesto proporcionen un buen control. Con muchos de los compuestos, serán suficientes concentraciones de 100 a 1500 ppm.

El sitio al cual se aplica un compuesto puede ser cualquier sitio habitado por un insecto o ácaro, por ejemplo, cultivos vegetales, árboles frutales y nueces, viñedos, plantas ornamentales, animales domésticos, las superficies interiores y exteriores de edificios, y la tierra o suelo alrededor de los edificios.

Debido a la única habilidad de los huevos de insectos para resistir la acción tóxica, pueden ser deseables aplicaciones repetidas para controlar larvas recientemente emergidas, como es cierto para otros insecticidas y acaricidas conocidos.

El movimiento sistémico de los compuestos de la invención en plantas puede ser utilizado para controlar plagas en una porción de la planta aplicando los compuestos a una porción diferente a ésta. Por ejemplo, el control de insectos de alimentación foliar puede ser controlado mediante irrigación por goteo o aplicación al surco, o tratando la semilla antes de la plantación. El tratamiento a la semilla puede ser aplicado a todos los tipos de semillas, incluyendo aquellas a partir de las cuales germinarán plantas genéticamente transformadas para expresar rasgos especializados. Ejemplos representativos incluyen aquellas proteínas de expresión tóxicas a parásitos invertebrados, tales como *Bacillus thuringiensis* u otras proteínas insecticidas, aquellas que expresan resistencia a herbicidas, tales como la semilla "Roundup Ready®", o aquellas con genes extraños "apilados" que expresan proteínas insecticidas, resistencia a herbicidas, mejora de la nutrición y/o cualquier otro rasgo benéfico.

Una composición de cebo insecticida que consiste de compuestos de la presente invención y atrayentes y/o estimulantes de la alimentación puede ser utilizada para incrementar la eficacia de los insecticidas contra la plaga de insectos en un dispositivo tal como una trampa, estación de cebo, y similares. La composición de cebo es usualmente una matriz de cebo sólida, semi-sólida (incluyendo gel) o líquida, incluyendo los estimulantes y uno o más insecticidas no

microencapsulados o microencapsulados en una cantidad efectiva para actuar como agentes aniquiladores.

Los compuestos de la presente invención (Fórmula I) por lo general se aplican junto con uno o más de otros insecticidas o fungicidas o herbicidas para obtener un control de una variedad más amplia de enfermedades por plagas y maleza. Cuando se utilizan junto con otros insecticidas o fungicidas o herbicidas, los compuestos reclamados por la presente pueden ser formulados con los otros insecticidas o fungicidas o herbicidas, mezclarse en un tanque con los otros insecticidas o fungicidas o herbicidas, o aplicarse secuencialmente con los otros insecticidas o fungicidas o herbicidas.

Algunos de los insecticidas que pueden ser empleados benéficamente en combinación con los compuestos de la presente invención incluyen: *insecticidas antibióticos* tales como allosamidin y turingiensin; *insecticidas macrocíclicos de lactona* tales como espinosad, espinetoram, y otras espinosinas incluyendo las 21-butenil espinosinas y sus derivados; *insecticidas de avermectina* tales como abamectina, doramectina, emamectina, eprinomectina, ivermectina y selamectina; *milbemycin insecticidas* tales como lepimectin, milbemectin, oxima de milbemicina y moxidectina; *insecticidas arsenicales* tales como arsenato de calcio, acetoarsenito de cobre, arsenato de cobre, arsenato de plomo, arsenito de potasio y arsenito de sodio; *insecticidas biológicos* tales como *Bacillus popilliae*, *B. sphaericus*, *B. turingiensis subsp. aizawai*, *B. turingiensis subsp. kurstaki*, *B. turingiensis subsp. tenebrionis*, *Beauveria bassiana*, virus de granulosis *Cydia pomonella*, lagarta Douglas NPV, lagarta NPV, *Helicoverpa zea* NPV, virus de granulosis de polilla de alimento Indio, *Metarhizium anisopliae*, *Nosema locustae*, *Paecilomyces fumosoroseus*, *P. lilacinus*, *Fotorhabdus luminescens*, *Spodoptera exigua* NPV, factor oostático modulador de tripsina, *Xenorhabdus nematophilus*, y *X. bovienii*, insecticidas protectores incorporados a la planta tales como Cry1Ab, Cry1Ac, Cry1F, Cry1A.105, Cry2Ab2, Cry3 A, mir Cry3A, Cry3Bb1, Cry34, Cry35, y VIP3A; *insecticidas botánicos* tales como anabasina, azadirachtin, d-limoneno, nicotina, piretrinas, cinerinas, cinerina I, cinerina II jasmolin I, jasmolin II, piretrina I, piretrina II, quassia, rotenona, riania y sabadilla; *insecticidas de carbamato* tales como bendiocarb y carbaril; *insecticidas de metilcarbamato de benzofuranilo* tales como benfuracarb, carbofuran, carbosulfan, decarbofuran y furatiocarb; *insecticidas de dimetilcarbamato* dimitan, dimetilan, hyquincarb y pirimicarb; *insecticidas de oxima carbamato* tales como alanicarb, aldicarb, aldoxicarb,

butocarboxim, butoxicarboxim, metomil, nitrilacarb, oxamilo, tazimcarb, tiocarboxima, tiodicarb y tiofanox; *insecticidas de metilcarbamato de fenilo* tales como alixicarb, aminocarb, bufencarb, butacarb, carbanolato, cloetocarb, dicresill, dioxacarb, EMPC, etiofencarb, fenetacarb, fenobucarb, isoprocarb, metiocarb, metolcarb, mexacarbato, promacil, promecarb, propoxur, trimetacarb, XMC y xililcarb; *insecticidas de dinitrofenol* tales como dinex, dinoprop, dinosam y DNOC; *insecticidas de flúor* tales como hexafluorosilicato de bario, criolita, fluoruro de sodio, hexafluorosilicato de sodio y sulfluramid; *insecticidas formamidina* tales como amitraz, clordimeform, formetanato y formparanato; *insecticidas de fumigant* tales como acrilonitrilo, disulfuro de carbono, tetracloruro de carbono, cloroformo, cloropicrina, para-diclorobenceno, 1,2-dicloropropano, formiato de etilo, dibromuro de etileno, dicloruro de etileno, óxido de etileno, cianuro de hidrógeno, yodometano, bromuro de metilo, metilcloroformo, cloruro de metileno, naftaleno, fosfina, fluoruro de sulfurilo y tetracloroetano; *insecticidas inorgánicos* tales como bórax, polisulfuro de calcio, oleato de cobre, cloruro mercurioso, tiocianato de potasio y tiocianato de sodio; *inhibidores de síntesis de quitina* tales como bistrifluron, buprofezin, clorfluazuron, ciromazina, diflubenzuron, flucicloxuron, flufenoxuron, hexaflumuron, lufenuron, novaluron, noviflumuron, penfluron, teflubenzuron y triflumuron; *mímicos de hormona juvenil* tales como epofenonano, fenoxicarb, hidropreno, cinopreno, metopreno, piriproxifen y tripreno; *hormonas juveniles* tales como hormona I juvenil, hormona II juvenil y hormona III juvenil; *agonistas de hormona de muda* tales como cromafenozida, halofenozida, metoxifenozida y tebufenozida; *hormonas de muda* tales como α -ecdisona y ecdisterona; *inhibidores de muda* tales como diofenolan; *precocenos* tales como precoceno I, precoceno II y precoceno III; *reguladores de crecimiento de insecto no clasificado* tales como diciclanil; *insecticidas de análogo de nereistoxina* tales como bensultap, cartap, tiociclam y tiosultap; *insecticidas nicotinoides* tales como flonicamid; *insecticidas de nitroguanidina* tales como clotanidin, dinotefuran, imidacloprid y tiametoxam; *insecticidas de nitrometileno* tales como nitenpiram y nitiazina; *insecticidas de piridilmetilamina* tales como acetamiprid, imidacloprid, nitenpiram y tiacloprid; *insecticidas de organocloro* tales como bromo-DDT, camfechlor, DDT, pp'-DDT, etil-DDD, HCH, gama-HCH, lindano, metoxichlor, pentaclorofenol y TDE; *insecticidas ciclodieno* tales como aldrin, bromociclen, clorbiciclen, clordano, clordecona, dieldrin, dilor, endosulfan, endrin, HEOD, heptachlor, HHDN, isobenzan, isodrin, kelevan y mirex; *insecticidas de organofosfato* tales como bromfenvinfos, clorfenvinfos, crotoxifos, diclorvos,

dicrotofos, dimetilvinfos, fospirato, heptenofos, metocrotofos, mevinfos, monocrotofos, naled, naftalofos, fosfamidon, propafos, TEPP y tetraclorvinfos; *insecticidas de órganotiofosfato* tales como dioxabenzofos, fosmetilan y fentoato; *insecticidas de órganotiofosfato alifático* tales como acetion, amiton, cadusafos, cloretoxifos, clormefos, demefion, demefion-O, demefion-S, demeton, demeton-O, demeton-S, demeton-metil, demeton-O-metil, demeton-S-metil, demeton-S-metilsulfon, disulfoton, etion, etoprofos, IPSP, isotioato, malation, metacrifos, oxidemeton- metil, oxideprofos, oxidisulfoton, forato, sulfotep, terbufos y tiometon; *insecticidas de órganotiofosfato de amida alifática* tales como amidition, ciantoato, dimetoato, etoato-metil, formotion, mecarbam, ometoato, protoato, sofamida y vamidotion; *insecticidas de órganotiofosfato de oxima* tales como clorfoxim, foxim y foxim-metil; *insecticidas de órganotiofosfato heterocíclico* tales como azametifos, coumafos, coumitoato, dioxation, endotion, menazon, mofotion, fosalono, piraclofos, piridafention y quinotion; *insecticidas de órganotiofosfato de benzotipiran* tales como diticrofos y ticrofos; *insecticidas de órganotiofosfato de benzotriazina* tales como azinfos- etil y azinfos-metil; *insecticidas de órganotiofosfato de isoindol* tales como dialifos y fosmet; *insecticidas de órganotiofosfato de isoxazol* tales como isoxation y zolaprofos; *insecticidas de órganotiofosfato de pirazolopirimidina* tales como clorprazofos y pirazofos; *insecticidas de órganotiofosfato de piridina* tales como clorpirifos y clorpirifos-metil; *insecticidas de órganotiofosfato de pirimidina* tales como butatiofos, diazinon, etrimfos, lirimfos, pirimifos-etil, pirimifos-metil, primidofos, pirimitato y tebupirimfos; *insecticidas de órganotiofosfato de quinoxalina* tales como quinalfos y quinalfos-metil; *insecticidas de órganotiofosfato de tiadiazol* tales como atidation, litidation, metidation y protidation; *insecticidas de órganotiofosfato de triazol* tales como isazofos y triazofos; *insecticidas de órganotiofosfato de fenilo* tales como azotoato, bromofos, bromofos- etil, carbofenotion, clortiofos, cianofos, citioato, dicapton, diclofention, etafofos, famfur, fenclorfos, fenitrocion fensulfotion, fention, fention-etil, heterofos, jodfenfos, mesulfenfos, paration, paration-metil, fenkapton, fosniclor, profenofos, protiofos, sulprofos, temefos, triclormetafos-3 y trifenofos; *insecticidas de fosfonato* tales como butonato y triclórforon; *insecticidas de fosfonotioato* tales como mecarfon; *insecticidas de etilfosfonotioato de fenilo* tales como fonofos y tricloronat; *insecticidas de fenilfosfonotioato de fenilo* tales como cianofenfos, EPN y leptofos; *insecticidas de fosforamidato* tales como crufoato, fenamifos, fostietan, mefosfolan, fosfolan y pirimetafos; *insecticidas de fosforamidotioato* tales como acefatoe, isocarbofos, isofenfos, metamidofos y propetamfos; *insecticidas de*

fosforodiamida tales como dimefox, mazidox, mipafox y schradan; *insecticidas de oxadiazina* tales como indoxacarb; *insecticidas de ftalimida* tales como dialifos, fosmet y tetrametrin; *insecticidas de pirazol* tales como acetoprol, etiprol, fipronil, pirafluprol, piriprol, tebufenpirad, tolfenpirad y vaniliprol; *insecticidas de piretroide éster* tales como acrinatrin, alletrin, bioalletrin, bartrin, bifentrin, bioetanometrin, ciclettrin, cicloprotrin, ciflutrin, beta-ciflutrin, cihalotrin, gama-cihalotrin, lambda-cihalotrin, cipermetrin, alfa-cipermetrin, beta-cipermetrin, teta-cipermetrin, zeta-cipermetrin, cifenotrin, deltametrin, dimeflutrin, dimetrin, empentrin, fenflutrin, fenpiritrin, fenpropatrin, fenvalerato, esfenvalerato, flucitrinato, fluvalinato, tau-fluvalinato, furetrin, imiprotrin, metoflutrin, permetrin, biopermetrin, transpermetrin, fenotrin, pralletrin, proflutrin, piresmetrin, resmetrin, bioresmetrin, cismetrin, teflutrin, teralletrin, tetrametrin, tralometrin y transflutrin; *insecticidas de piretroide éter* tales como etofenprox, flufenprox, halfenprox, protrifenbuto y silafluofen; *insecticidas de pirimidinamina* tales como flufenerim y pirimidifen; *insecticidas de pirrol* tales como clorfenapir; *insecticidas de ácido tetrónico* tales como espiroclufen, espiromesifen y espirotetramat; *insecticidas de tiourea* tales como diafentiuron; *insecticidas de urea* tales como flucofuron y sulcofuron; e *insecticidas no clasificados* tales como AKD-3088, closantel, crotamiton, ciflumetofen, E2Y45, EXD, fenazaflor, fenazaquin, fenoxacrim, fenpiroximato, FKI-1033; flubendiamida, HGW86, hidrametilnon, IKI-2002, isoprotiolano, malonoben, metaflumizona, metoxadiazona, nifluridida, NNI-9850, NNI-0101, pimetrozina, piridaben, piridalil, Qcide, rafoxanida, rinaxipir, SYJ- 159, triarateno y triazamato y cualquier combinación de los mismos.

Algunos de los fungicidas que pueden ser empleados benéficamente en combinación con los compuestos de la presente invención incluyen: 2-(tiocianatometiltio)-benzotiazol, 2-fenilfenol, sulfato de 8-hidroxiquinolina, Ampelomices, quisqualis, azaconazol, azoxistrobin, Bacillus subtilis, benalaxil, benomil, bentiavalicarb-isopropil, sal de benzilaminobencen-sulfonato (BABS), bicarbonatos, bifenilo, bismertiazol, bitertanol, blasticidin-S, bórax, mezcla de Bordeaux, boscalid, bromuconazol, bupirimato, polisulfuro de calcio, captafol, captan, carbendazim, carboxin, carpropamid, carvone, cloroneb, clorotalonil, clozolinato, Coniotirium minitans, hidróxido de cobre, octanoato de cobre, oxicloruro de cobre, sulfato de cobre, sulfato de cobre (tribásico), óxido cuproso, ciazofamid, ciflufenamid, cimoxanil, ciproconazol, ciprodinil, dazomet, debacarb, etilenbis-(ditiocarbamato) de diamonio, diclofluanid, diclorofen, diclocimet,

- diclomezina, dicloran, dietofencarb, difenoconazol, difenzoquat ion, diflumetorim, dimetomorf, dimoxistrobin, diniconazol, diniconazol-M.dinobuton, dinocap, difenilamina, ditianon, dodemorf, acetato de dodemof, dodina, base libre de dodina, edifenfos, epoxiconazol, etaboxam, etoxiquin, etridiazol, famoxadona,
- 5 fenamidona, fenarimol, fenbuconazol, fenfuram, fenhexamid, fenoxanil, fencpiclonil, fenpropidin, fenpropimorf, fentin, acetato de fentin, hidróxido de fentin, ferbam, ferimzona, fluazinam, fludioxonil, flumorf, fluopicolida, fluoroimida, fluoxastrobin, fluquinconazol, flusilazol, flusulfamida, flutolanil, flutriafol, folpet, formaldehído, fosetil, fosetil- aluminio, fuberidazol, furalaxil, furametpir, guazatina, acetatos de
- 10 guazatina, GY-81, hexaclorobenceno, hexaconazol, himexazol, imazalil, sulfato de imazalil, imibenconazol, iminoctadina, triacetato de iminoctadina, tris(albesilato) de iminoctadina, ipconazol, iprobenfos, iprodiona, iprovalicarb, isoprotiolano, kasugamicin, hidrato clorhidrato de kasugamicin, kresoxim-metil, mancozeb, maneb, mepanipirim, mepronil, cloruro mercúrico, óxido mercúrico,
- 15 cloruro mercurioso, metalaxil, mefenoxam, metalaxil-M, metam, metam-amonio, metam-potasio, metam-sodio, metconazol, metasulfocarb, yoduro de metilo, isotiocianato de metilo, metiram, metominostrobin, metrafenona, mildiomicin, miclobutanil, nabam, nitrotal-isopropil, nuarimol, octilinona, ofurace, ácido oleico (ácidos grasos), orisastrobin, oxadixil, oxina-cobre, fumarato de oxpoconazol,
- 20 oxicarboxin, pefurazoato, penconazol, pencicuron, pentaclorofenol, laurato de pentaclorofenilo, pentiopirad, acetato de fenilmercurio, ácido fosfónico, ftalida, picoxistrobin, polioxina B, polioxinas, polioxorim, bicarbonato de potasio, hidroxiquinolin-sulfato de potasio, probenazol, procloraz, procimidona, propamocarb, clorhidrato de propamocarb, propiconazol, propineb, proquinazid,
- 25 protioconazol, piraclostrobin, pirazofos, piributicarb, pirifenox, pirimetanil, piroquilon, quinoclamina, quinoxifen, quintozeno, extracto de Reinoutria sachalinensis, siltiofam, simeconazol, 2-fenilfenóxido de sodio, bicarbonato de sodio, pentaclorofenóxido de sodio, espiroxamina, azufre, SIP-Z071, aceites de alquitrán, tebuconazol, tecnazeno, tetraconazol, tiabendazol, tifluzamida,
- 30 tiofanateo de metilo, tiram, tiadinil, tolclofos-metil, tolilfluaniid, triadimefon, triadimenol, triazóxido, triciclazol, tridemorf, trifloxistrobin, triflumizol, triforina, triticonazol, validamicina, vinclozolin, zineb, ziram, zoxamida, Candida oleofila, Fusarium oxisporum, Gliocladium spp., Flebiopsis gigantean, Streptomices griseoviridis, Trichoderaia spp., (RS)-N-(3,5-diclorofenil)-2- (metoximetil)-
- 35 succinimida, 1,2-dicloropropano, hidrato de 1,3-dicloro-1,1,3,3-tetrafluoroacetona, 1-cloro-2,4-dinitronaftaleno, 1-cloro-2-nitropropano, 2-(2-heptadecil-2-imidazolin-1-

il)etanol, 1,1,4,4-tetraóxido de 2,3-dihidro-5-fenil-1,4-diti-ina, acetato de 2-metoxietilmercurio, cloruro de 2-metoxietilmercurio, silicato de 2-metoxietilmercurio, 3-(4-clorofenil)-5-metilrodanina, 4-(2-nitroprop-1-enil)fenil tiocianatemo: ampropilfos, anilazina, azitiram, polisulfuro de bario, Bayer 32394, benodanil, benquinox, bentaluron, benzamacril; benzamacril-isobutil, benzamorf, binapacril, sulfato de bis(metilmercurio), óxido de bis(tributilestaño), butiobato, cromato sulfato de cadmio calcio cobre zinc, carbamorf, CECA, clobentiazona, cloraniformetan, clorfenazol, clorquinox, climbazol, bis(3- fenilsalicilato) de cobre, cromato de cobre zinc, cufraneb, sulfato de hidrazinio cúprico, cuprobam, ciclafuramid, cipendazol, ciprofuram, decafentin, diclona, diclozolina, diclobutrazol, dimetirimol, dinocton, dinosulfon, dinoterbon, dipiritiona, ditalimfos, dodicin, drazoxolon, EBP, ESBP, etaconazol, etem, etirim, fenaminosulf, fenapanil, fenitropan, fluotrimazol, furcarbanil, furconazol, furconazol-cis, furmeciclox, furofanato, gliodina, griseofulvin, halacrinato, Hercules 3944, hexiltiofos, ICIA0858, isopamfos, isovalediona, mebenil, mecarbinzid, metazoxolon, metfuroxam, metilmercurio diciandiamida, metsulfovax, milneb, anhídrido mucoclórico, miclozolin, N-3,5- diclorofenil-succinimida, N-3-nitrofenilitaconimida, natamicin, N-etilmercurio-4-toluensulfonanilida, bis(dimetilditiocarbamato) de níquel, OCH, dimetilditiocarbamato de fenilmercurio, nitrato de fenilmercurio, fosdifen, protiocarb; clorhidrato de protiocarb, piracarbolid, piridinitril, piroxiclor, piroxifur, quinacetol; sulfato de quinacetol, quinazamid, quinconazol, rabenzazol, salicilanilida, SSF-109, sultropen, tecoram, tiadifluor, ticiofen, tioclorfenfim, tiofanato, tioquinox, tioximid, triamifos, triarimol, triazbutil, triclámida, urbacid, XRD-563, y zarilamid, y cualquier combinación de los mismos.

Algunos herbicidas que pueden ser empleados junto con los compuestos de la presente invención incluyen: *herbicidas de amida* tales como allidochlor, beflubutamid, benzadox, benzipram, bromobutida, cafenstrol, CDEA, clortiamid, ciprazol, dimetenamid, dimetenamid-P, difenamid, epronaz, etnipromid, fentrazamida, flupoxam, fomesafen, halosafen, isocarbamid, isoxaben, napropamida, naptalam, petoxamid, propizamida, quinonamid y tebutam; *herbicidas de anilida* tales como cloranocril, cisanilidae, clomeprop, cipromid, diflufenican, etobenzanid, fenasulam, flufenacet, flufenican, mefenacet, mefluidida, metamifop, monalida, naproanilida, pentanochlor, picolinafen y propanilo; *herbicidas de arilalanina* tales como benzoilprop, flamprop y flamprop-M; *herbicidas de cloroacetanilida* tales como acetochlor, alachlor, butachlor,

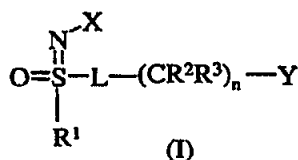
butenachlor, delachlor, dietatil, dimetachlor, metazachlor, metolachlor, S-metolachlor, pretilachlor, propachlor, propisochlor, prinachlor, terbuchlor, tenilchlor y xilachlor; *herbicidas de sulfonanilida* tales como benzofluor, perfluidona, pirimisulfan y profluazol; *herbicidas de sulfonamida* tales como asulam, carbasulam, fenasulam y orizalin; *herbicidas antibióticos* tales como bilanafos; *herbicidas de ácido benzoico* tales como cloramben, dicamba, 2,3,6-TBA y tricamba; *herbicidas de ácido pirimidiniloxibenzoico* tales como bispiribac y piriminobac; *herbicidas de ácido pirimidiniltiobenzoico* tales como piritiobac; *herbicidas de ácido ftálico* tales como clortal; *herbicidas de ácido picolínico* tales como aminopirialid, clopiralid y picloram; *herbicidas de ácido quinolincarboxílico* tales como quinclorac y quinmerac; *herbicidas de arsenicales* tales como ácido cacodílico, CMA, DSMA, hexaflurato, MAA, MAMA, MSMA, arsenito de potasio y arsenito de sodio; *herbicidas de benzoilciclohexanodiona* tales como mesotriona, sulcotriona, tefuritriona y tembotriona; *herbicidas de benzofuranil alquilsulfonato* tales como benfuresato y etofumesato; *herbicidas de carbamato* tales como asulam, carboxazol clorprocarb, diclormato, fenasulam, karbutilato y terbucarb; *herbicidas de carbanilato* tales como barban, BCPC, carbasulam, carbetamida, CEPC, clorbufam, clorprofam, CPPC, desmedifam, fenisofam, fenmedifam, fenmedifam-etil, profam y swep; *herbicidas de ciclohexen oxima* tales como alloxidim, butroxidim, cletodim, cloproxidim, cicloxidim, profoxidim, setoxidim, tepraloxidim y tralcoxidim; *herbicidas de ciclopropilisoxazol* tales como isoxaclortol y isoxaflutol; *herbicidas de dicarboximida* tales como benzfendizona, cinidon-etil, flumezin, flumiclorac, flumioxazin y flumipropin; *herbicidas de dinitroanilina* tales como benfluralin, butralin, dinitramina, etalfluralin, flucloralin, isopropalin, metalpropalin, nitratin, orizalin, pendimetalin, prodiamina, profluralin y trifluralin; *herbicidas de dinitrofenol* tales como dinofenato, dinoprop, dinosam, dinoseb, dinoterb, DNOC, etinofen y medinoterb; *herbicidas de difenil éter* tales como etoxifen; *herbicidas de nitrofenil éter* tales como acifluorfen, aclonifen, bifenox, clometoxifen, clornitrofen, etnipromid, fluorodifen, fluoroglicofen, fluoronitrofen, fomesafen, furiloxifen, halosafen, lactofen, nitrofen, nitrofluorfen y oxifluorfen; *herbicidas de ditiocarbamato* tales como dazomet y metam; *herbicidas halogenados alifáticos* tales como alorac, cloropon, dalapon, flupropanato, hexacloroacetona, yodometano, bromuro de metilo, ácido monocloroacético, SMA y TCA; *herbicidas de imidazolinona* tales como imazametabenz, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquin e imazetapir; *herbicidas inorgánicos* tales como sulfamato de amonio, bórax, clorato de calcio, sulfato de cobre, sulfato ferroso,

azida de potasio, cianato de potasio, azida de sodio, clorato de sodio y ácido sulfúrico; *herbicidas de nitrito* tales como bromobonil, bromoxinil, cloroxinil, diclobenil, yodobonil, ioxinil y piraclonil; *herbicidas de órganofosforo* tales como amiprofos-metil, anilofos, bensulida, bilanafos, butamifos, 2,4-DEP, DMPA, EBEP, fosamina, glufosinato, glifosato y piperofos; *herbicidas de fenoxi* tales como bromofenoxim, clomeprop, 2,4-DEB, 2,4-DEP, difenopenten, disul, erbon, etnipromid, fenteracol y trifopsima; *herbicidas fenoxiacéticos* tales como 4-CPA, 2,4-D, 3,4-DA, MCPA, MCPA-tioetil y 2,4,5-T; *herbicidas fenoxibutíricos* tales como 4-CPB, 2,4-DB, 3,4-DB, MCPB y 2,4,5-TB; *herbicidas fenoxipropionicos* tales como cloprop, 4-CPP, diclorprop, diclorprop-P, 3,4-DP, fenoprop, mecoprop y mecoprop-P; *herbicidas ariloxifenoxipropionicos* tales como clorazifop, clodinafop, clofop, cihalofof, diclofop, fenoxaprop, fenoxaprop-P, fentiaprop, fluazifop, fluazifop-P, haloxifop, haloxifop-P, isoxapirifop, metamifop, propaquizafop, quizalofof, quizalofof-P y trifop; *herbicidas de fenilenodiamina* tales como dinitramina y prodiamina; *herbicidas de pirazolilo* tales como benzofenap, pirazolinato, pirasulfotol, pirazoxifen, piroxasulfona y topramezona; *herbicidas de pirazoliifenilo* tales como fluazolato y piraflufen; *herbicidas de piridazina* tales como credazina, piridafol y piridato; *herbicidas de piridazinona* tales como brompirazon, cloridazon, dimidazon, flufenpir, metflurazon, norflurazon, oxapirazon y pidanon; *herbicidas de piridina* tales como aminopirialid, clidinato, clopiralid, ditiopir, fluroxipir, haloxidina, picloram, picolinafen, piriclor, tiazopir y triclopir; *herbicidas de pirimidinodiamina* tales como iprimidam y tioclorim; *herbicidas de amonio cuaternario* tales como ciperquat, dietamquat, difenzoquat, diquat, morfamquat y paraquat; *herbicidas de tiocarbamato* tales como butilato, cicloato, di-alato, EPTC, esprocarb, etiolato, isopolinato, metiobencarb, molinato, orbencarb, pebulato, prosulfocarb, piributicarb, sulfalato, tiobencarb, tiocarbazil, tri-alato y vernolato; *herbicidas de tiocarbonato* tales como dimexano, EXD y proxan; *herbicidas de tiourea* tales como metiuron; *herbicidas de triazina* tales como dipropetrin, triaziflam y trihidroxitriazina; *herbicidas de clorotriazina* tales como atrazina, clorazina, cianazina, ciprazina, eglinazina, ipazina, mesoprazina, prociazina, proglinazina, propazina, sebutilazina, simazina, terbutilazina y trietazina; *herbicidas de metoxitriazina* tales como atraton, metometon, prometon, secbumeton, simeton y terbumeton; *herbicidas de metiltiotriazina* tales como ametrin, aziprotrina, cianatrin, desmetrin, dimetametrin, metoprotrina, prometrin, simetrin y terbutrin; *herbicidas de triazinona* tales como ametridiona, amibuzin, hexazinona, isometiozin, metamitron y metribuzin; *herbicidas de triazol* tales como

amitrol, cafenstrol, epronaz y flupoxam; *herbicidas de triazolona* tales como amicarbazona, bencarbazona, carfentrazona, flucarbazona, propoxicarbazona, sulfentrazona y tiencarbazón-metil; *herbicidas de triazolopirimidina* tales como cloransulam, diclosulam, florasulam, flumetsulam, metosulam, penoxsulam y piroxsulam; *herbicidas de uracilo* tales como butafenacilo, bromacilo, flupropacilo, isocilo, lenacilo y terbacilo; *herbicidas de 3-feniluracilos, urea* tales como benztiazuron, cumiluron, cicluron, dicloralurea, diflufenzopir, isonoruron, isouron, metabenztiazuron, monisouron y noruron; *herbicidas de fenilurea* tales como anisuron, buturon, clorbromuron, cloreturon, clorotoluron, cloroxuron, daimuron, difenoxuron, dimefuron, diuron, fenuron, fluometuron, fluotiuron, isoproturon, linuron, metiuron, metildimron, metobenzuron, metobromuron, metoxuron, monolinuron, monuron, neburon, parafluron, fenobenzuron, siduron, tetrafluron y tidiazuron; *herbicidas de pirimidinilsulfonilurea* tales como amidosulfuron, azimsulfuron, bensulfuron, clorimuron, ciclosulfamuron, etoxisulfuron, flazasulfuron, flucetosulfuron, flupirsulfuron, foramsulfuron, halosulfuron, imazosulfuron, mesosulfuron, nicosulfuron, ortosulfamuron, oxasulfuron, primisulfuron, pirazosulfuron, rimsulfuron, sulfometuron, sulfosulfuron y trifloxisulfuron; *herbicidas de triazinilsulfonilurea* tales como clorsulfuron, cinosulfuron, etametsulfuron, yodosulfuron, metsulfuron, prosulfuron, tifensulfuron, triasulfuron, tribenuron, triflusulfuron y tritosulfuron; *herbicidas de tiadiazolilurea* tales como butiuron, etidimuron, tebutiuron, tiazafluron y tidiazuron; y *herbicidas no clasificados* tales como acroleína, alcohol alílico, azafenidin, benazolin, bentazona, benzobiciclon, butidazol, cianamida de calcio, cambendichlor, clorfenac, clorfenprop, clorflurazol, clorflurenol, cinmetilin, clomazona, CPMF, cresol, ortodichlorobenceno, dimepiperato, endotal, fluoromidina, fluridona, flurocloridona, flurtamona, flutiacet, indanofan, metazol, metil isotiocianato, nipiraclofen, OCH, oxadiargil, oxadiazon, oxaziclomefona, pentaclorofenol, pentoxazona, acetato de fenilmercurio, pinoxaden, prosulfalin, piribenzoxim, piriftalid, quinoclamina, rodetanil, sulglicapin, tidiazimin, tridifano, trimeturon, tripropindan y tritac.

REIVINDICACIONES

1. Métodos para controlar ciertos invertebrados incluyendo insectos en sistemas agrícolas, urbanos, de salud animal, e industriales aplicando directa y
5 sistémicamente a un sitio, en donde se desea el control, una cantidad efectiva de un compuesto de la fórmula (I),



0 en donde:

X representa NO₂, CN o COOR⁴;

L representa un enlace individual o -CH-(CH₂)_m, en donde m es un entero de 1-3 en casos en donde R¹, S y L tomados juntos representan un anillo de 4, 5 ó 6 miembros;

- 5 R¹ representa metilo, etilo, o -CH₂- en casos en donde R¹, S y L tomados juntos representan un anillo de 4, 5 ó 6 miembros;

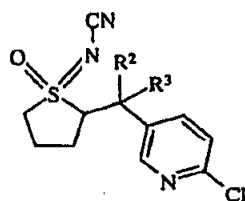
R² y R³ independientemente representan hidrógeno, metilo, etilo, fluoro, cloro o bromo;

n es un entero de 0-3;

- 0 Y representa 6-halopiridin-3-ilo, 6-(C₁-C₄)alquilpiridin-3-ilo, 6-(C₁-C₄)alcoxipiridin-3-ilo, 2-clorotiazol-4-ilo, 2-clorotiazol-5-ilo, o 3- cloroisoxazol-5-ilo; y

R⁴ representa alquilo de C₁-C₃.

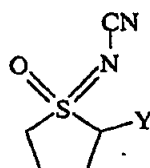
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde X en el compuesto de la Fórmula I representa CN.
- 5 3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el compuesto de la Fórmula I tiene la estructura,



5 en donde:

R^2 y R^3 independientemente representan hidrógeno o metilo.

4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el compuesto de la Fórmula I tiene la estructura.

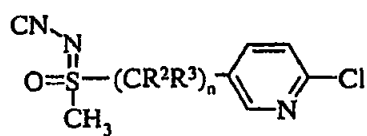


10

en donde:

Y representa 6-halopiridin-3-ilo.

15 5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el compuesto de la Fórmula I tiene la estructura,



20 en donde:

R^2 y R^3 independientemente representan hidrógeno o metilo; y

$n = 1-3$.

6. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el compuesto de la fórmula I se utiliza para controlar insectos sistémicamente a través de absorción por raíz.
7. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el compuesto de la
5 fórmula I se utiliza para controlar insectos sistémicamente a través de tratamiento de semilla.
8. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el compuesto de la fórmula I se utiliza para controlar termitas a través de contacto o ingestión.
9. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el compuesto de la
0 fórmula I se utiliza para controlar pulgas a través de contacto o ingestión.
10. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el compuesto de la fórmula I se utiliza para controlar ácaros a través de contacto o ingestión.

RESUMEN

- 5 Se describen métodos para el control de ciertos invertebrados, incluyendo insectos en sistemas agrícolas, urbanos, de salud animal, e industriales aplicando directa o sistémicamente, a un sitio en donde se desea el control, una cantidad efectiva de un compuesto de sulfoximinas N-sustituidas.

222

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2007/003785

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. A01N47/24 A01N47/40 A01N51/00 A01P7/00

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)

A01N

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, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2006/060029 A (DOW AGROSCIENCES LLC [US]) 8 June 2006 (2006-06-08) cited in the application page 1, paragraph 1 - page 2, line 10 example IX page 50, line 14 - page 53, line 23 -----	1-10

☐ 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

24 August 2007

Date of mailing of the international search report

06/09/2007

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

Klaver, Jos

113

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

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 65136A WO	FOR FURTHER ACTION	See Form PCT/PEA/416																								
International application No. PCT/US2007/003785	International filing date (day/month/year) 09.02.2007	Priority date (day/month/year) 08.11.2006																								
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC INV. A01N47/24																										
Applicant DOW AGROSCIENCES LLC et al																										
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>4</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 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: <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 10%;">☒</td> <td style="width: 15%;">Box No. I</td> <td>Basis of the report</td> </tr> <tr> <td>☐</td> <td>Box No. II</td> <td>Priority</td> </tr> <tr> <td>☐</td> <td>Box No. III</td> <td>Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</td> </tr> <tr> <td>☐</td> <td>Box No. IV</td> <td>Lack of unity of invention</td> </tr> <tr> <td>☒</td> <td>Box No. V</td> <td>Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</td> </tr> <tr> <td>☐</td> <td>Box No. VI</td> <td>Certain documents cited</td> </tr> <tr> <td>☐</td> <td>Box No. VII</td> <td>Certain defects in the international application</td> </tr> <tr> <td>☐</td> <td>Box No. VIII</td> <td>Certain observations on the international application</td> </tr> </table>			☒	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
☒	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 2008-09-05	Date of completion of this report 29.09.2008																									
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 Klaver, Jos Telephone No. +49 89 2399-0																									



224

**INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
ON PATENTABILITY**

International application No.
PCT/US2007/003785

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

1-38 as originally filed

Claims, Numbers

1-10 as originally filed

- ☐ 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):*
 5. ☐ This opinion has been established taking into account the **rectification of an obvious mistake** authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 70.2 (e)).

IPS

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
ON PATENTABILITY

International application No.
PCT/US2007/003785

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	
	No: Claims	<u>1-10</u>
Inventive step (IS)	Yes: Claims	
	No: Claims	<u>1-10</u>
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	<u>1-10</u>
	No: Claims	

2. Citations and explanations (Rule 70.7):

see separate sheet

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

International application No.

PCT/US2007/003785

Re Item V

**Reasoned statement with regard to novelty, inventive step or industrial applicability;
citations and explanations supporting such statement**

The subject-matter of claims 1 - 10 is anticipated in its entirety by WO 2006/060029 A2, which discloses methods for controlling invertebrate pests, including insects, by applying N-substituted sulfoximines of formula (I) to the pests or their locus (see in particular Example IX of this citation).

Claims 1 - 10 hence do not meet the requirements of Art. 33 (2) PCT.

10. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el compuesto de la fórmula I se utiliza para controlar ácaros a través de contacto o ingestión.

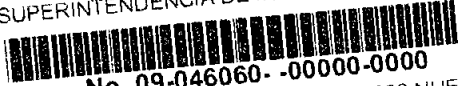
228-

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 09 - 29,814
FECHA : ABRIL 20 DE 2009

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-046060- -00000-0000

Fecha: 2009-05-07 11:36:35 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Evt. 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 118

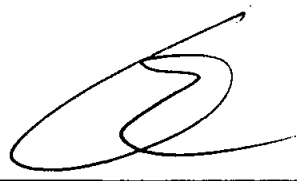
***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	105577964	20/04/2009	48,405,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	540,000.00
	TOTAL :	\$ 540,000.00

SON: QUINIENTOS CUARENTA MIL PESOS



RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

COLO: 10975-841-027-7 .

**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 ☐

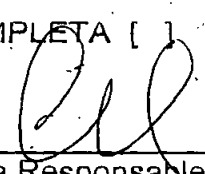
INCOMPLETA ☐

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 ☐

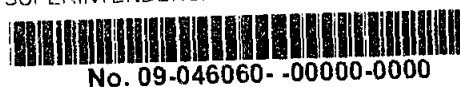
COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐


Firma Responsable

Fecha:

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-046060- -00000-0000

Fecha: 2009-05-07 11:36:35 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTE IYII Eve: 379 FASENACIONAL II
Act. 411 PRESENTACION Folios: 118

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

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Folio 120

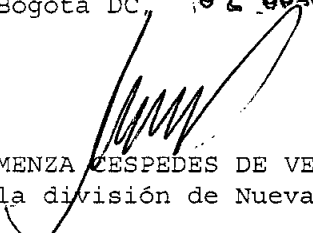
2020
Bogotá D.C.,

Doctor(a)
FERRERO EMILIO
Apoderado(a) y/o Representante de
DOW AGROSCIENCES LLC

REFERENCIA	Radicación No.	9 46060
	Solicitud internacional	PCT/US2007/003785
	Fecha inicio fase nacional	08/06/2009
	Trámite	11
	Evento	379
	Actuación	416
	Oficio No.	8432
	Folios	1

Teniendo en cuenta que la solicitud de privilegio de patente que se tramita bajo el expediente indicado en la referencia, reúne los requisitos de forma establecidos en la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, el Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), el Reglamento y la Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se envía el extracto de la solicitud a la Oficina de Comunicaciones para efecto de su publicación en la Gaceta de Propiedad Industrial.

Cúmplase
Dado en Bogotá DC, 02 JUL. 2009


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

jfernand