14 46

SUPERINTENDENCIA Y COMERCIO
Radicacion : 00017174 00000001 Folios: 154
Fecha (AMD): 2000-05-04 16:31:09
Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 444 REPUESTA
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Señor
SUPERINTENDENTE DE INDUSTRIA Y COI
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
E. S. D.

Re: **P1.-AMERICAN CYANAMID COMPANY**.-Solicitud patente de invención para **"COMPOSICIONES INSECTICIDAS SINERGICAS QUE COMPRENDEN UN ANTAGONISTA DEL CANAL DE SODIO NEURONAL Y UN ARILPIRROL ".- Clase** A01N.- Expediente 00-017.174.-

1. Me refiero a mi solicitud arriba nombrada de fecha 9 de Marzo de 2000 y al auto notificado por Estado el 23 de Marzo del mismo año.

2. Por medio del presente atentamente manifiesto a usted que, debidamente autorizado por mi poderdante, modifico el título de la solicitud con el objeto de dar cumplimiento a las exigencias del señor Examinador, para que quede como sigue:

"COMPOSICIONES INSECTICIDAS SINERGICAS QUE COMPRENDEN UN ANTAGONISTA DEL CANAL DE SODIO NEURONAL Y UN ARILPIRROL"

3. Anexos me permito presentar a usted:

(1) Nuevo resumen objeto y finalidad de la invención, el cual incluye el nuevo titulo de la solicitud;

(2) Nuevas páginas 1, 7, 8,19, 20, 21, 22, 23, 24 y 25 de la descripción y las reivindicaciones, **que reemplazan las originalmente presentadas,** bajo las mismo números, en las cuales:

(a) Se ha modificado la página 1 de la descripción con el objeto de incluir el nuevo título de la solicitud;

(b) Se han modificado las páginas 7 y 8 de la descripción y la reivindicación 1, con el fin de reemplazar la expresión "X' y Y' son cada una independientemente H..." por la expresión correcta **"X" y Y" son cada una independientemente H..."**. Además, se ha reemplazado la expresión " R_{24} , R_{24} , R_{25} , R_{26} , R_{27} , R_{28} y R_{29}" por la expresión correcta **" R_{23} , R_{24} , R_{25} , R_{26} , R_{27} , R_{28} y R_{29}",** las cuales fueron indicadas de manera incorrecta debido a errores de transcripción;

(c) Se ha eliminado el término "aproximadamente" de las reivindicaciones 2 y 8;

(3) En original y dos copias, una de ellas de 6 cm x 6 cm, Artes Finales (8) de las formulas químicas estructurales, para la publicación en la Gaceta de la Propiedad Industrial;

(4) Extracto de la solicitud, en sus dos formas, **que reemplaza el originalmente presentado,** el cual incluye el nuevo titulo de la presente invención y la reivindicación 1 que ha sido modificada;

(5) Copias autenticas (2) de las primeras solicitudes de patente presentadas para el invento arriba nombrado, **respecto de las cuales reclamo prioridad,** a saber:

(a) Copia autentica debidamente certificada de la solicitud estadinense número 60/124.228 del 12 de Marzo de 1999,

junto con su traducción oficial, **correspondiente a las legalizaciones y reivindicaciones de dicho documento;**

(b) Copia autentica debidamente certificada de la solicitud estadinense número 60/158.202 del 7 de Octubre de 1999, junto con su traducción oficial, **correspondiente a las legalizaciones y reivindicaciones de dicho documento;**

(6) Copia debidamente autenticada por el Notario Sexto del Circulo de Bogotá, de los documentos que acreditan la calidad de Traductor Oficial del señor Eduardo Calado Noguera quién elaboró las traducciones de las solicitudes estadinenses números 60/124.228 y 60/158.202, respecto de las cuales se reivindica prioridad en el presente caso.

4. Anexo también me permito acompañar comprobante de pago número 26.714 expedido por la Superintendencia de Industria y Comercio, que acredita el pago de la tasa de tramitación correspondiente al excedente de palabras que contiene el extracto que debe aparecer en la Gaceta de la Propiedad Industrial en relación con la presente solicitud.

5. Ruego a usted tomar atenta nota de lo anterior y obrar de conformidad.

Señor Superintendente,

JOSE ANTONIO LLOREDA
T.P. 10.784
Código 231

47 49

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicacion : 00017174 00000001 Folios: 154
Fecha (AMD): 2000-05-04 16:31:09
NIT : 800176089- Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 444 REPUESTA
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 26,714
FECHA : ABRIL 28 DE 2000

***** C O N S I G N A C I O N *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	SUCURSAL	CUENTA	No. PAGO	Vr. PAGO
LLORCDA Y CIA S. A	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	BOGOTA	050-00024-9	1000666	459,500.00

***** C O N C E P T O *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
919	50005-01-01 SOLICITUDES	9 POR PALABRA ADICIONAL (A PARTIR D	459,500.00
		TOTAL : $	459,500.00

SON: CUATROCIENTOS CINCUENTA Y NUEVE MIL QUINIENTOS PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5 y 10
Conmutador: 334 12 21
Fax: 281 31 25
Santa Fe de Bogotá, D.C., Colombia

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA
República de Colombia
Ministerio de Comercio, Industria y Turismo

FORMATO DE DIGITALIZACION
RELACION DE ANEXOS

Royal Technologies S.A.
Enterprise Content Management & BPM

Item	Expediente No	00-012 79 No de unidades	No de Folio 98 √
1	CD		
2	DVD		
3	REVISTA		
4	LIBRO		
5	PERIODICO		
6	DISQUETES		
7	SOBRE DE MANILA X	1	
8	SOBRE BLANCO TAMAÑO CARTA		
9	SOBRE BLANCO TAMAÑO OFICIO		
10	OTROS:		

Observaciones: Auto Final

RESUMEN OBJETO Y FINALIDAD DE LA INVENCION

COMPOSICIONES INSECTICIDAS SINERGICAS QUE COMPRENDEN UN ANTAGONISTA DEL CANAL DE SODIO NEURONAL Y UN ARILPIRROL

La presente invención provee una composición insecticida sinérgica que comprende como ingredientes activos esenciales un antagonista del canal de sodio neuronal y un insecticida de arilpirrol.

También se proveen métodos para el control sinérgico de insectos y protección para los cultivos.

50 57

COMPOSICIONES INSECTICIDAS SINERGICAS QUE COMPRENDEN UN ANTAGONISTA DEL CANAL DE SODIO NEURONAL Y UN ARILPIRROL

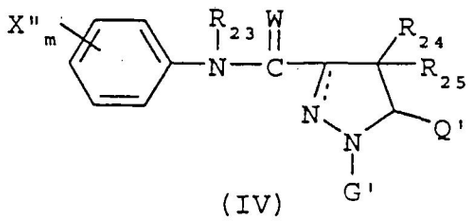
Antecedentes de la Invención

Si bien se han desarrollado agentes y composiciones insecticidas para controlar las plagas de insectos tales como plagas higiénicas o plagas de agrohorticultura, y en la práctica se han usado como agente simple o mixto, todavía se están buscando composiciones para el control de insectos que sean ecológicamente seguras y económicamente eficientes. Las composiciones insecticidas que permiten obtener regímenes de dosis eficaces reducidas, aumento de la seguridad ambiental y menor incidencia de resistencia de los insectos, son sumamente deseables. Puede adoptarse la aplicación rotacional de agentes para el control de insectos que tienen diferentes modos de acción lo cual constituye una buena práctica de manipulación de las plagas, pero sin embargo esta realización no necesariamente proporciona un control de insectos satisfactorio. Las combinaciones de agentes para el control de insectos han sido estudiadas pero sin embargo no siempre se ha obtenido una marcada acción sinérgica. La obtención de una composición insecticida que demuestre que no hay resistencia cruzada para los agentes insecticidas existentes, ningún problema de toxicidad y poco impacto negativo sobre el ambiente es extremadamente difícil.

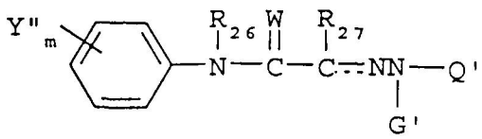
Por lo tanto es un objeto de esta invención proveer una composición insecticida sinérgica que demuestre un alto efecto controlador con concomitante reducción del costo de producción de los cultivos y reducción de la carga ambiental.

AF
204420

Es otro objeto de esa invención proveer métodos para el control sinérgico de insectos y para mejorar la protección de los cultivos.



(IV)



(V)

en la cual W es O ó S;

X″ e Y″ son cada una independientemente H; halógeno; CN; SCN, alquilo C_1-C_6 opcionalmente substituído con uno o más grupos halógeno, NO_2, CN, alcoxi C_1-C_4, alquiltio C_1-C_4, fenilo, halofenilo, alquilsulfonilo C_1-C_4, haloalquilsulfonilo C_1-C_4, o alcoxicarbonilo C_1-C_4;

alquenilo C_2-C_4; haloalquenilo C_2-C_4; alquinilo C_2-C_4; haloalquinilo C_2-C_4; cicloalquilo C_3-C_6; halocicloalquilo C_3-C_6; fenilo opcionalmente substituído con uno o más grupos halógeno, CN, NO_2, alquilo C_1-C_4, haloalquilo C_1-C_4, alcoxi C_1-C_4, halo, alcoxi C_1-C_4, alquiltio C_1-C_4, alquilsulfonilo C_1-C_4, o haloalquilsulfonilo C_1-C_4; o $NR_{28}R_{29}$;

m es un número entero de 1, 2, 3, 4 ó 5;

G' es fenilo opcionalmente substituído con uno o más grupos que pueden ser iguales o diferentes seleccionados de X";

un anillo heteroaromático de 5 miembros que contienen uno o dos heteroátomos seleccionados de 0 ó 1 átomos de oxígeno, 0 ó 1 átomos de azufre y 0, 1 ó 2 átomos de nitrógeno, estando unido dicho anillo heteroaromático de 5 miembros a través de carbono y estando opcionalmente substituído con uno o más grupos que pueden ser iguales o diferentes seleccionados de X"; o

un anillo heteroaromático de seis miembros que contiene uno o dos heteroátomos seleccionados de 0 ó 1 átomos de oxígeno, 0 ó 1 átomos de azufre y 0, 1 ó 2 átomos de nitrógeno, estando unido dicho anillo heteroaromático de 6 miembros a

52 55

través de carbono y estando opcionalmente substituído con uno o más grupos que pueden ser iguales o diferentes seleccionados de X";

Q' es H; alquilo C_1-C_6 opcionalmente substituído con uno o más grupos halógeno, CN, alcoxi C_1-C_3, alcoxicarbonilo C_1-C_6, o fenilo opcionalmente substituído con uno o más grupos halógeno, CN, NO_2, alquilo C_1-C_4, haloalquilo C_1-C_4, alquilsulfonilo C_1-C_4, o alquilsulfinilo C_1-C_4;

alquenilo C_2-C_6; alquinilo C_2-C_6; o fenilo opcionalmente substituido con uno a tres grupos, que pueden ser iguales o diferentes, seleccionados de X";

R_{23}, R_{24}, R_{25}, R_{26}, R_{27}, R_{28}, y R_{29} son cada uno independientemente H ó alquilo C_1-C_4; y la configuración de la línea de puntos C ⋯ N representa un doble enlace o un enlace simple (es decir C-N o C=N); o un estereoisómero del mismo.

Otros compuestos antagonistas del canal de sodio neuronal preferidos de la invención son aquellos compuestos de fórmula IV ó V en los cuales la configuración de línea de puntos C ⋯ N representa un doble enlace.

Otros compuestos antagonistas del canal de sodio neuronal que se usan en la composición de la invención son aquellos compuestos de fórmula IV o V en los cuales W es O; X" e Y" son cada uno independientemente H; G es fenilo opcionalmente substituído con uno o más átomos de halógeno; Q' es halofenilo o alquilo C_1-C_4, opcionalmente substituído con un grupo fenilo o halofenilo; y la configuración de la línea de puntos C ⋯ N representa un doble enlace.

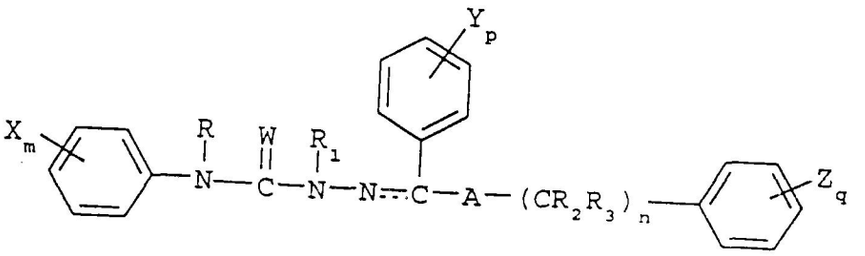
Los insecticidas de arilpirrol incluyen aquellos descritos en la patente norteamericana 5.010.098; en la patente norteamericana 5.492.925 y en la patente norteamericana 5.284.863. Ejemplos de insecticidas de arilpirrol apropiados para ser usados en la composición de la invención son aquellos arilpirroles que tienen la fórmula estructural

53 60

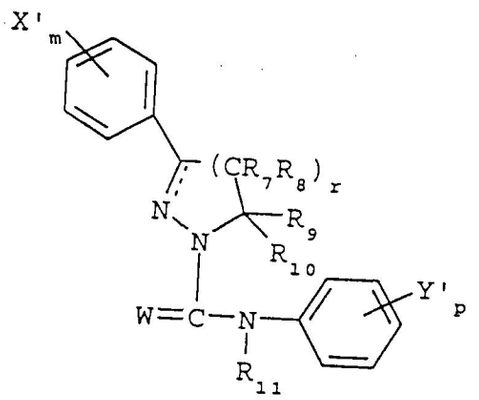
REIVINDICACIONES

Habiendo así especialmente descrito y determinado la naturaleza de la presente invención y la forma como la misma ha de ser llevada a la práctica. se declara reivindicar como de propiedad y derecho exclusivo:

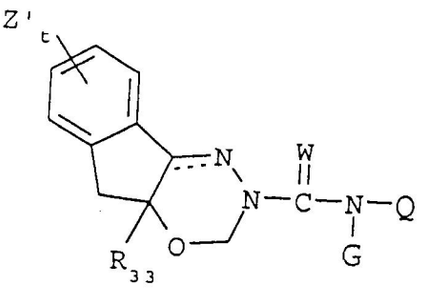
1.Una composición insecticida sinérgica que comprende una cantidad sinérgicamente eficaz de un antagonista del canal de sodio neuronal y un insecticida de arilpirrol en el cual el compuesto antagonista del canal de sodio tiene la estructura de fórmula:



(I)

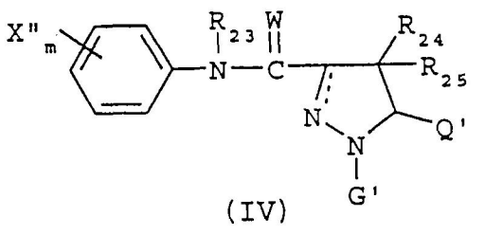


(II)

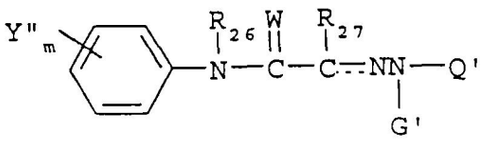


(III)

54/61



(IV)



(V)

en la cual A es CR_4R_5 ó NR_6;

W es O ó S;

X,Y, Z, X', Y' y Z' son cada uno independientemente H; halógeno: OH; CN; NO_2; alquilo C_1-C_6 opcionalmente substituído con uno o más grupos halógeno, alcoxi C_1-C_3, haloalcoxi C_1-C_3, cicloalquilo C_3-C_6, alqueniloxi C_2-C_6, o sulfoniloxi;

alcoxi C_1-C_6, opcionalmente substituído con uno o más grupos halógeno. alcoxi C_1-C_3, o cicloalquilo C_3-C_6;

alcoxicarbonilo C_1-C_6, cicloalquilcarboniloxi C_3-C_6; fenilo opcionalmente substituído con uno o más grupos de

halógeno, alquilo C_1-C_4, o alcoxi C_1-C_4; aminocarboniloxi opcionalmente substituído con uno o más grupos alquilo C_1-C_3;

alcoxicarboniloxi C_1-C_6; alquilsulfoniloxi C_1-C_6; alquenilo C_2-C_6 o $NR_{12}R_{13}$;

m, p y q son cada uno independientemente un número entero elegido de 1, 2, 3, 4 ó 5;

n es un número entero elegido de 0, 1 ó 2;

r es un número entero elegido de 1 ó 2;

t es número entero elegido de 1, 2, 3 ó 4;

R, R_1, R_2, R_3, R_4 y R_5 son cada uno independientemente H o alquilo C_1-C_4;

R_6 es H, alquilo C_1-C_6; haloalquilo C_1-C_6; alcoxialquilo C_1-C_6; alcoxi C_1-C_6; haloalcoxi C_1-C_6; alquenilo C_2-C_6 , alquinilo C_2-C_6 , alquilcarbonilo C_1-C_6, alcoxicarbonilo C_1-C_6, alquiltio C_1-C_6, o haloalquiltio C_1-C_6,

R_7 y R_8 son cada uno independientemente H; halógeno, alquilo C_1-C_6; alquilcarboniloxi C_1-C_6; o fenilo opcionalmente substituído con uno o más de los grupos halógeno, CN, NO_2, alquilo C_1-C_6, haloalquilo C_2-C_6, alcoxi C_1-C_6; o haloalcoxi C_1-C_6;

R_9 y R_{10} son cada uno independientemente H, o alquilo C_1-C_4;

R_{11} es H, alquilo C_1-C_6, haloalquilo C_1-C_6, alquilcarbonilo C_1-C_4; alcoxicarbonilo C_1-C_6 o haloalcoxicarbonilo C_1-C_6 ;

R_{12} y R_{13} son cada uno independientemente H, o alquilo C_1-C_6;

G es H; alquilo C_1-C_6 opcionalmente substituído con uno o más grupos de halógeno, alcoxi C_1-C_4, haloalcoxi C_1-C_6, CN, $NO_2S(O)_uR_{14}$, COR_{15}, CO_2R_{16}, fenilo o cicloalquilo C_3-C_6; alcoxi C_1-C_6, haloalcoxi C_1-C_6 CN, NO_2; $S(O)_uR_{17}$; COR_{18}; CO_2R_{19}; fenilo opcionalmente substituído con uno o más grupos de halógeno, CN, haloalquilo C_1-C_3, o haloalcoxi C_1-C_3;

cicloalquilo C_3-C_6 o feniltio;

Q es fenilo opcionalmente substituído con uno o más grupos de halógeno, CN SCN, NO_2, $S(O)_uR_{20}$, alquilo C_1-C_4, haloalquilo C_1-C_4, alcoxialquilo C_1-C_4, alcoxi C_1-C_6, haloalcoxi C_1-C_6, o $NR_{21}R_{22}$;

u es un número entero de 0, 1 ó 2;

R_{14}, R_{15}, R_{16}, R_{17}, R_{18}, R_{19}, R_{21} y R_{22} son cada uno independientemente H ó alquilo C_1-C_6;

R_{17} y R_{20} son cada uno independientemente alquilo C_1-C_6, o haloalquilo C_1-C_6,

R_{33} es CO_2R_{34}

R_{34} es H, alquilo C_1-C_6, haloalquilo C_1-C_6, fenilo o halofenilo;

X" e Y" son cada una independientemente H; halógeno; CN; SCN, alquilo C_1-C_6 opcionalmente substituído con uno o más grupos halógeno, NO_2, CN, alcoxi C_1-C_4, alquiltio C_1-C_4, fenilo, halofenilo, alquilsulfonilo C_1-C_4, haloalquilsulfonilo C_1-C_4, o alcoxicarbonilo C_1-C_4;

alquenilo C_2-C_4; haloalquenilo C_2-C_4; alquinilo C_2-C_4; haloalquinilo C_2-C_4; cicloalquilo C_3-C_6; halocicloalquilo C_3-C_6; fenilo opcionalmente substituído con uno o más grupos halógeno, CN, NO_2, alquilo C_1-C_4, haloalquilo C_1-C_4, alcoxi C_1-C_4, haloalcoxi C_1-C_4, alquiltio C_1-C_4, alquilsulfonilo C_1-C_4, o haloalquilsulfonilo C_1-C_4; o $NR_{28}R_{29}$;

G' es fenilo opcionalmente substituído con uno o más grupos que pueden ser iguales o diferentes seleccionados de X";

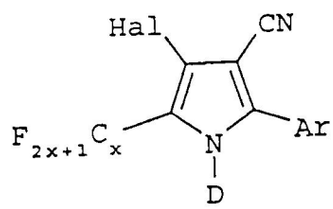
un anillo heteroaromático de 5 miembros que contienen uno o dos heteroátomos seleccionados de 0 ó 1 átomos de oxígeno, 0 ó 1 átomos de azufre y 0, 1 ó 2 átomos de nitrógeno, estando unido dicho anillo heteroaromático de 5 miembros a través de carbono y estando opcionalmente substituído con uno o más grupos que pueden ser iguales o diferentes seleccionados de X"; o

un anillo heteroaromático de 6 miembros que contiene uno o dos heteroátomos seleccionados de 0 ó 1 átomos de oxígeno, 0 ó 1 átomos de azufre y 0, 1 ó 2 átomos de nitrógeno, estando unido dicho anillo heteroaromático de 6 miembros a través de carbono y estando opcionalmente substituído con uno o más grupos que pueden ser iguales o diferentes seleccionados de X";

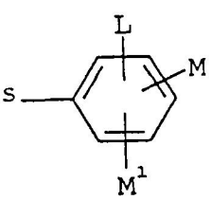
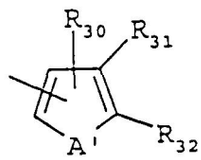
Q' es H; alquilo C_1-C_6 opcionalmente substituído con uno o más grupos halógeno, CN, alcoxi C_1-C_3, alcoxicarbonilo C_1-C_6, o fenilo opcionalmente substituído con uno o más grupos halógeno, CN, NO_2, alquilo C_1-C_4, haloalquilo C_1-C_4, alquilsulfonilo C_1-C_4, o alquilsulfinilo C_1-C_4;

alquenilo C_2-C_6; alquinilo C_2-C_6; o fenilo opcionalmente substituido con uno a tres grupos, que pueden ser iguales o diferentes, seleccionados de X";

R_{23}, R_{24}, R_{25}, R_{26}, R_{27}, R_{28}, y R_{29} son cada uno independientemente H ó alquilo C_1-C_4; ; y la configuración de la línea de puntos C ... N representa un doble enlace o un enlace simple (es decir C-N o C=N); o un estereoisómero del mismo, y donde el insecticida de arilpirrol es un compuesto de fórmula VI



(VI)

en la cual Ar es  o  ;

Hal es Cl o Br;

x es un número entero de 1, 2, 3, 4, 5 ó 6;

D es H; alquilo C_1-C_6 opcionalmente substituído con uno o más grupos halógeno, CN, OH, alcoxi C_1-C_4, haloalcoxi C_1-C_4, alquiltio C_1-C_5, alquilcarboniloxi C_1-C_4, haloalquiltio C_1-C_4, alquenilcarboniloxi C_2-C_6, fenilcarboniloxi, halofenilcarboniloxi, fenoxi, halofenoxi, fenilo, halofenilo o alquilfenilo C_1-C_3,

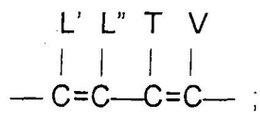
alquenilo C_2-C_6, haloalquenilo C_2-C_6; CN; alquinilo C_2-C_6; haloalquinilo C_2-C_6; di-(alquilo C_1-C_4)aminocarbonilo; o polimetileniminocarbonilo C_3-C_6;

L es H o halógeno;

M y M' son cada uno independientemtne H. halógeno, CN, NO_2, alquilo C_1-C_4, haloalquilo C_1-C_4, alcoxi C_1-C_4, haloalcoxi C_1-C_4, alquiltio C_1-C_4, haloalquiltio C_1-C_4, alquilsulfonilo C_1-C_4, haloalquilsulfonilo C_1-C_4, alquilcarbonilo C_1-C_4, haloalquilcarbonilo C_1-C_4, $NR_{35}R_{36}$ o cuando M y M^1 están unidos a átomos de carbono adyacentes, pueden ser tomados conjuntamente con los átomos de carbono a los cuales están unidos para formar un anillo en el cual MM^1 representa $-OCH_2O-OCF_2O-$ ó $-CH=CH-CH=CH-$;

A' es O o S;

R_{30}, R_{31} y R_{32} pueden tomarse conjuntamente con los átomos de carbono a los cuales están unidos para formar un anillo en el cual R_{31}-R_{32} pueden ser tomados conjuntamente con los átomos de carbono a los cuales están unidos para formar un anillo en el cual $R_{31}R_{32}$ representan



L', L", T y V son cada una independientemente H, halógeno, CN o NO_2 con la condición de que no más de dos de L', L", T y V sean NO_2; y

R_{35} y R_{36} son cada una independientemente H o alquilo C_1-C_4.

2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1 en la cual la relación del antagonista del canal de sodio neuronal al insecticida de arilpirrol es de 1:10 a 1:50.

3. La composición de acuerdo con la reivindicación 2 en la cual dicho antagonista del canal de sodio neuronal y dicho insecticida de arilpirrol están dispersados en un diluyente inerte sólido o líquido.

4. La composición de acuerdo con la reivindicación 1 que tiene un compuesto de fórmula I o de fórmula III en el cual la configuración de la línea de puntos C⋯N representa un doble enlace.

5. La composición de acuerdo con la reivindicación 4 en la cual W es O; X es trifluormetoxi y está en posición 4; Y es trifluormetilo y está en posición 3; Z es CN y está en posición 4; A es CH_2; n es 0; m, p y q son cada una independientemente 1; R y R_1 son cada una independientemente H; Z es Cl; R_{33} y G son cada uno independientemente CO_2CH_3; y Q es p-(trilfuormetoxi)fenilo.

6. La composición de acuerdo con la reivindicación 1 que tiene un insecticida de arilpirrol de fórmuila VI en la cual D es H o etoximetilo; Ar es fenilo substituído con uno o dos grupos halógeno o halometilo; y x es 1.

7. Un método para el control sinérgico de insectos que comprende poner en contacto dicho insecto con una cantidad sinérgicamente eficaz de una combinación de un antagonista del canal de sodio neuronal y un insecticida de arilpirrol tal como se describió en la reivindicaicón 1.

8. El método de acuerdo con la reivindicación 7 en el cual el antagonista del canal de sodio neuronal está presente en una relación con el insecticida de arilpirrol de 1:10 a 1:50 y tiene un compuesto antagonista del canal de sodio neuronal de fórmula I o de fórmula III donde la configuración de la línea de puntos C ⋯ N representa un doble enlace y W es O; X es trifluormetoxi y está en posición 4; Y es trifluormetilo y está en posición 3; Z es CN y está en posición 4; A es CH_2; n es 0; m, p y q son cada uno independientemente 1; R y R_1 son cada uno independientemente H; Z' es Cl; R_{33} y G son cada uno independientemente CO_2CH_3; y Q es p-(trifluormetoxi)fenilo.

9. El método de acuerdo con la reivindicación 7 que tiene un insecticida de arilpirrol de la fórmula VI en la cual D es H o etoximetilo; Ar es fenilo substituído con uno o dos grupos halógeno o halometilo; y x es 1.

60 67

REPUBLICA DE COLOMBIA
MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES

EL SUSCRITO JEFE DEL AREA DE LEGALIZACIONES DEL MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES

COMO NOTARIO SEXTO ENCARGADO DE SANTAFE DE BOGOTA
HAGO CONSTAR
QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON LA FOTOCOPIA AUTENTICA QUE HE TENIDO A LA VISTA
SANTAFE DE BOGOTA, 25 AGO. 1999
PABLO MENDEZ BARAJAS

CERTIFICA

Que revisados los registros que se llevan el al oficina de Legalizaciones aparece la firma del señor **EDUARDO CALADO NOGUERA,** como traductor e Intérprete oficial para los idiomas INGLES- ESPAÑOL, ESPAÑOL- INGLES, según resolución 541 del 27 de febrero de 1976.

La anterior certificación se expide a solicitud del interesado quien se identificó con cédula de ciudadanía 17.177.588 expedida en Bogotá.

Dada en Santa Fe de Bogotá, D.C., a los seis (6) de noviembre de 1997.

Blanca Acosta

BLANCA ACOSTA DE GARCIA
Jefe Area de Legalizaciones (e)

COMO NOTARIO SEXTO ENCARGADO DE SANTAFE DE BOGOTA
HAGO CONSTAR
QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON LA FOTOCOPIA AUTENTICA QUE HE TENIDO A LA VISTA
SANTAFE DE BOGOTA, 22 MAR. 2000

COMO NOTARIO SEXTO ENCARGADO DE SANTAFE DE BOGOTA
HAGO CONSTAR
QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON LA FOTOCOPIA AUTENTICA QUE HE TENIDO A LA VISTA
SANTAFE DE BOGOTA, 26 NOV. 199X

COMO NOTARIO SEXTO ENCARGADO DE SANTAFE DE BOGOTA
HAGO CONSTAR
QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON LA FOTOCOPIA AUTENTICA QUE HE TENIDO A LA VISTA
SANTAFE DE BOGOTA, 25 ABR. 2000
PABLO MENDEZ BARAJAS

61/68

República de Colombia

Ministerio de Justicia y del Derecho

EL SECRETARIO GENERAL (E) DEL MINISTERIO DE JUSTICIA Y DEL DERECHO

CERTIFICA:

COMO NOTARIO SEXTO ENCARGADO DE SANTAFE DE BOGOTA
HAGO CONSTAR
QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON LA FOTOCOPIA AUTENTICA QUE HE TENIDO A LA VISTA.
SANTAFE DE BOGOTA 25 AGO. 1999
PABLO MENDEZ BARAJAS

Que por Resolución 541 del 27 de febrero de 1976, le fue expedida licencia para ejercer funciones de Traductor e Intérprete Oficial en los idiomas INGLES y **ESPAÑOL** al señor **EDUARDO CALADO NOGUERA,** identificado con la cédula de ciudadanía No. 17.177.588 expedida en Bogotá.

Que dicha Resolución se encuentra vigente en la fecha.

Se expide la presente certificación a solicitud del interesado.

Dada en Santa Fe de Bogotá, D.C., a 14 OCT. 1997

ALVARO NAMEN VARGAS

ICM/mmc

COMO NOTARIO SEXTO ENCARGADO DE SANTAFE DE BOGOTA
HAGO CONSTAR
QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON LA FOTOCOPIA AUTENTICA QUE HE TENIDO A LA VISTA.
SANTAFE DE BOGOTA 26 NOV. 1997

COMO NOTARIO SEXTO ENCARGADO DE SANTAFE DE BOGOTA
HAGO CONSTAR
QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON LA FOTOCOPIA AUTENTICA QUE HE TENIDO A LA VISTA.
SANTAFE DE BOGOTA 22 MAR. 2000

COMO NOTARIO SEXTO ENCARGADO DE SANTAFE DE BOGOTA
HAGO CONSTAR
QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON LA FOTOCOPIA AUTENTICA QUE HE TENIDO A LA VISTA.
SANTAFE DE BOGOTA 25 ABR. 2000
PABLO MENDEZ BARAJAS

Hago constar que esta copia coincide con dos [illegible] original que [illegible] solicitado para [illegible]
04 NOV 1997

62 68

Marzo [redacted]
Traduc[redacted]Oficial[redacted]235
REF: A[redacted]RICA[redacted]E PRODUCTS CORP
Patente[redacted].60/124,2[redacted]

(American Home Products Corp)
Caso-00.017.174

DEPARTAMENTO DE COMERCIO DE LOS ESTADOS UNIDOS
OFICINA DE MARCAS Y PATENTES

Febrero 28, 2000

Por medio del presente documento se certifica que adjunta se encuentra una fiel copia de los registros de la Oficina de Marcas y Patentes de los Estados Unidos, correspondientes a los documentos para la solicitud tal como se presentaron, con el fin de asignarle una fecha de registro bajo la norma del código 35 USC 111.

Número de Solicitud: 60/124,228
Fecha de Registro: Marzo 12, 1999

Autorizado por:
COMISIONADO DE MARCAS Y PATENTES
Firma: N. WILLIAMS
Funcionario Encargado de Certificaciones
Hay sello de la Oficina de Marcas y Patentes realzado de color dorado.

Eduardo Calderón

63 70

Assistant Commissioner for Patents
Box Patent Application
Washington, D.C. 20231

Caso No:33558-L

SOLICITUD PROVISIONAL

Por medio de la presente se realizan los trámites necesarios para la solicitud de patente de los siguientes inventor(es).

Michael Frank Treacy, Paul E. Resner, Raymond Frank Borysewicz; para el invento:COMPOSICIONES SINERGETICAS PARA INSECTICIDAS

1. Se adjuntan Documentos requeridos para el registro bajo el código 37 CFR 1.51(c) y 1.53(c):
   17 páginas para especificación
   15 páginas de Reivindicaciones
   1 Página (s) de Resumen
   Páginas de Gráficas
   [ ] Formal
   [ ] Informal

2. Nombres de inventor(es) y dirección (es) (o lista de abogados en el caso como identificador alfanumérico):

Eduardo Alcalde N.

Michael Frank Treacy
53 Sequoia Drive

64 71

Newtown, PA 18940

Paul Resner
1267 Woodthrush Court
Yardley, PA 19067

Raymond Frank Borysewicz
12 Albermarle Road
Hamilton Square, NJ 08690

3. Traspaso

Un traspaso del invento a nombre de:

[ ] Fue realizada en la solicitud anterior y registrada como PTO en _____, Carrete_____, Cuadro.

[ ] Se adjunta bajo Formulario de Registro por separado.

[x] a continuación.

Eduardo Caldado

CERTIFICADO DE ENVIO POSTAL BAJO CÓDIGO 37 CFR 1.10

Yo, por medio del presente documento certifico que este ha sido enviado por Servicio Postal del Correo de los Estados Unidos de América, en la fecha anteriormente mencionada en un sobre rotulado "Correo Postal al Destinatario" con número de envío: EM16526921US, rotulado al Comisionado Asistente para Patentes, Box Patent Application, Washington, DC., 20231.

Firma: John W. Hogan Jr.
Fecha: Marzo 12, 1999

4. Registro de Honorarios $150.00

5. Método de pago de Honorarios:
Cobrar a la cuenta corriente No 01-1300 por la suma de $150.00
Se adjunta un duplicado del trámite.

6. Instrucciones en caso de que se registre un Sobrepago:
Acreditar cualquier sobrepago a la cuenta bancaria No. 01-1300.

7. Autorización para Cobros Adicionales de Honorarios

Eduardo Calderón

[x] El comisionado se encuentra autorizado para cobrar cualquier honorario adicional que se presente en este documento y durante la vigencia de esta solicitud a la Cuenta Corriente No. 01-1300:

[x] 37 CFR 1.51(a), (2) y 1.53 (c) registro de honorarios

[x] recargo para registro de honorarios básicos y/o primera página en una fecha posterior de la fecha registrada de esta solicitud.

8. Abogados/Nombres de representantes/No. de Registro

William H. Calnan	Reg No. 29,520
Charles F. Costello	Reg No. 27, 324
Gregory M. Hill	Reg No. 31,369
John W. Hogan, Jr.	Reg No. 32,703
Joseph M. Mazzarese	Reg No. 32,803
Barbara L. Renda	Reg No. 27, 626

9. Dirección para correspondencia

John W. Hogan, Jr.

American Home Products Corporation
Patent Law Department
One Campus Drive

Eduardo Caludo K

67 A

Parsippany, NJ 07054
Tel: (973) 683-2152

10. El invento fue realizado por una agencia del Gobierno de los Estados Unidos o bajo Contrato con una agencia del Gobierno de los Estados Unidos.

[x] No

[ ] Si, el nombre de dicha Agencia del Gobierno de los Estados Unidos y número de contrato son los siguientes:

FirmaJohn W. Hogan Jr.
No de Registro:32,703

American Home Products Corporation
Patent Law Department
One Campus Drive
Parsippany, NJ 07054
Tels. No. (973) 683-2152

Eduardo Calado

REIVINDICACIONES :

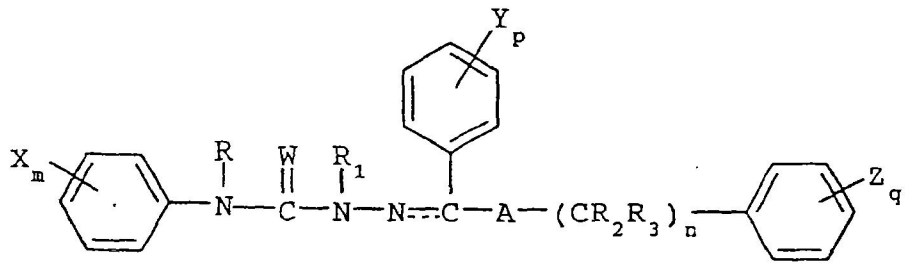
1. Una composición insecticida sinergetica la cual consta de una cantidad eficaz de un canal de neuronas de sodio antagonista y un insecticida arilopirrole.

2. La composición de acuerdo a la reivindicación 1 en la cual el promedio del canal de neuronas de sodio antagonista al insecticida de arilopirridole es aproximadamente de 1:10 hasta 1:50.

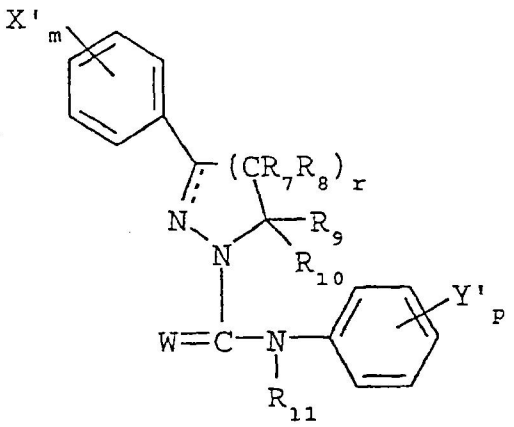
3. La composición de acuerdo a la reivindicación 2 en el cual dicho canal de neuronas de sodio antagonistas y el mencionado insecticida arilopirrole son dispersos en un diluyente inerte sólido o líquido.

4. La composición de acuerdo a la reivindicación 1 el cual tiene un compuesto de canal de neuronas de sodio antagonista del compuesto de la formula

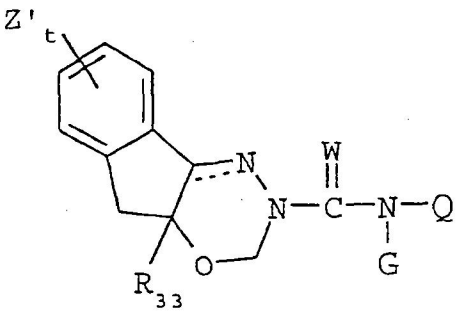
Eduardo Calado



(I)



(II)



(III)

Eduardo Calado A.

en el cual A es CR4R5 o NR6;

W es O o S;

X, Y, Z, X', Y', y Z' son cada uno independientemente H; halógeno; OH; CN; NO2; C1-C6- alquilo opcionalmente sustituido con uno o más halógenos, C1-C3 alcoxi, C1-C3 haloalcoxi, C3-C6 cicloalquilo, C2-C6 alqueniloxi o grupos de sulfoniloxi;

C1-C6 alcoxi opcionalmente sustituidos con uno o más halógenos, C1-C3-alcoxi o C3-C6 grupos de cicloalquilo;

C1-C6 alcoxicarbonilo, C3-C6 cicloalquilocarboniloxi, fenilo opcionalmente sustituido con uno o más halógenos, C1-C4 alquilo o C1-C4 grupos de alcoxi;

aminocarboniloxi opcionalmente sustituido por uno o más grupos de C1-C3- alquilo;

C1-C6 alcoxicarboniloxi; C1-C6 alquilosulfoniloxi; C2-C6 alquenilo; o NR12R13;

Eduardo Calado

m, p y q son cada uno un número entero de 1, 2, 3, 4, o 5;

n es un número entero de 0, 1 o 2;

r es un número entero de 1 hasta 2;

t es un número entero de 1, 2, 3, o 4;

R, R1, R2, R3, R4 y R5 son cada uno independientes de H o C1-C4 alquilo;

R6 es H, C1-C6 alquilo, C1-C6 haloalquilo, C1-C6 alcoxialquilo, C1-C6 alcoxi, C1-C6 haloalcoxi, C2-C6 alquenilo, C2-C6 alquenilo, C2-C6 alquinilo, C1-C6 alquilocarbonilo, C1-C6 alcoxicarbonilo, C1-C6 alquiltio, o C1-C6 haloalquiltio;

R7 y R8 son cada uno independientes de H; halógeno; C1-C6alquilo; C1-C6 alquilocarboniloxi; o fenilo opcionalmente sustituido con uno o más halógenos, CN, NO2, C1-C6alquilo, C2-C6 haloalquilo, C1-C6alcoxi o C1-C6 grupos de haloalcoxi;

R9 y R10 son cada uno independientes de H, o C1-C4alquilo;

R11 es H, C1-C6 alquilo, C1-C6 haloalquilo, C1-C4 alquilocarbonilo, C1-C6 alcoxicarbonilo o C1-C6 haloalcoxicarbonilo;

Eduardo Salado N

R12 y R13 son cada uno independientes de H o C1-C6 alquilo;

G es H; C1-C6 alquilo opcionalmente sustituido con uno o más halógenos, C1-C4 alcoxi, C1-C6haloalcoxi, CN, NO2S (O)uR14, COR15, CO2R16, fenilo o C3-C6 grupos de cicloalquilo;

C1-C6alcoxi; C1-C6 haloalcoxi; CN; NO2; S(O)u R17; COR18; CO2R19; fenilo opcionalmente sustituido con uno o más halógenos, CN, C1-C3 haloalquilo o C1-C3 grupos de haloalquilo;

C3-C6 cicloalquilo; Feniltio;

Q es fenilo opcionalmente sustituido con uno o más halógenos, CN, SCN, NO2, S(O)uR20, C1-C4 alquilo, C1-C4-haloalquilo, C1-C4 alcoxialquilo, C1-C6 alcoxi, C1-C6haloalcoxi, o grupos de NR21R22;

R14, R15, R16, R18, R19, R21 y R22 son cada uno independientes de H o C1-C6 alquilo;

R17 y R20 son cada uno independientes de C1-C6 alquilo o C1-C6 haloalquilo;

Eduardo Palacios N

R33 es CO2R34;

R34 es H, C1-C6 alquilo, C1-C6 haloalquilo, fenilo o halofenilo; y la configuración de la línea de puntos C.-.N representa un doble enlace o un enlace único; o un estereoisómero del mismo.

5. La composición de acuerdo a la Reivindicación 4 la cual tiene un compuesto de la formula I o la formula III.

6. La composición de acuerdo a la reivindicación 5 la cual tiene un compuesto de acuerdo a la formula I o la formula III en el cual la configuración de la línea de puntos C.-. representa un doble enlace.

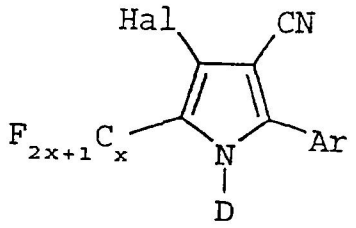
7. La composición de acuerdo a la reivindicación 6 en la cual la formula III del compuesto se encuentra en la forma S.

8. La composición de acuerdo a la reivindicación 7 en la cual W es O; X es trifluorometoxi y se encuentra en la 4 posición; Y es trifluorometoxi y se encuentra en la 3 -posición; Z es CN y se encuentra en la 4-posición; A es CH2; n es 0; m, p y q son cada uno independientes de 1; R y R1 son cada uno independientes de H; Z' es

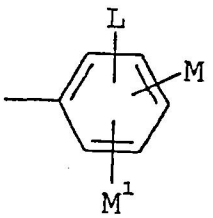
Eduardo Palacios

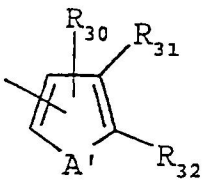
trifluorometoxi y se encuentra en la 3 -posición; Z es CN y se encuentra en la 4-posición; A es CH2; n es 0; m, p y q son cada uno independientes de 1; R y R1 son cada uno independientes de H; Z' es Cl; R33 y G son cada uno independientes de CO2CH3; y Q es p-(trifluorometoxi)fenilo.

9. La composición de acuerdo a la reivindicación 1 hasta 8 la cual tiene un insecticida de arilopirrole de la formula VI



(VI)

en el cual Ar es 

or 

;

Eduardo Caludo A.

D es H, C1-C6 alquilo opcionalmente sustituido por uno o más halógenos, CN, OH, C1-C4 alcoxi, C1-C4 haloalcoxi, C1-C5 alquiltio, C1-C4 alquilocarboniloxi, fenilocarboniloxi, halofenilocarboniloxi, fenoxi, halofenoxi, fenilo, halofenilo o C1-C3 grupos de alquilofenilo;

C2-C6 alquenilo, C2-C6 haloalquenilo, CN, C2-C6alquinilo, C2-C6 haloalquinilo, di-(C1-C4 alquilo)aminocarbonilo o C3-C6 polimetiloeneiminocarbonilo;

L es H o halógeno;

M y M1 son cada uno independientes de H, halógeno, CN, NO2, C1-C4 alquilo, C1-C4 haloalquilo, C1-C4 haloalquiltio, C1-C4 alquilosulfonilo, C1-C4 haloalquilosulfonilo, C1-C4 alquilocarbonilo, C1-C4 haloalquilocarbonilo, NR35R36 o cuando M y M1 se encuentran unidos a los átomos de carbono adyacentes, entonces pueden tomarse juntos con los átomos de carbono al cual se encuentran unidos para formar un anillo en el cual MM1 representa -OCH2O-, -OCF2O- o -CH=CH-CH=CH;

A' es O o S;

Eduardo Calado L.

R30, R31 y R32 son cada uno independientes del hidrógeno, halógeno, NO2, CHO o R31 y R32 pueden tomarse juntos con los atomos de carbono al cual e encuentran unidos para formar un anillo en el cual R31R32 representan

L' L" T V

--- C= C- C= C--- ;

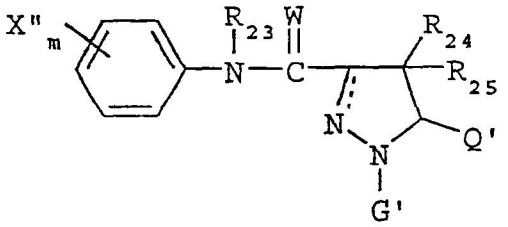
L', L", T y V son cada uno independientes de H, Halógeno, CN o NO2 siempre y cuando que no más de dos L', L", T o V sean NO2; y R35, R36 son cada uno independientes de H o C1-C4 alquilo.

10. La composición de acuerdo a la reivindicación 9 que tiene un insecticida arilopirrole de la formula VI en el cual D es H o etoximetilo; Ar es fenilo sustituido con uno o dos halógenos o grupos de halometilo; y x es 1.

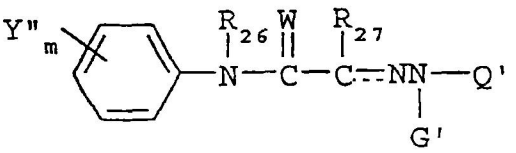
11. La composición de acuerdo a la reivindicación 1 que tiene un compuesto de canal de neuronas de sodio antagonistas de la formula

Eduardo Cabrera

77 84



(IV)



(V)

en el cual W es O u S;

X' y Y' son independientes de H; halógeno; CN; SCN; C1-C6 alquilo opcionalmente sustituido con uno o más halógenos, NO2, CN, C1-C4 alcoxi, C1-C4 alquiltio, fenilo, halofenilo, C1-C4 alquilosulfonilo, C1-C4 haloalquilosulfonilo o C1-C4 grupos de alcoxicarbonilo;

C2-C4 alquenilo, C2-C4 haloalquenilo, C2-C4 alquinilo; C2-C4 haloalquinilo; C3-C6 cicloalquilo; C3-C6 halocicloalquilo; fenilo opcionalmente sustituido con uno o mas halógenos, CN, NO2, C1-C4 alquilo, C1-C4 haloalquilo, C1-C4alcoxi, C1-C4 haloalcoxi, C1-C4 alquiltio, C1-C4 alquilosulfonilo o grupos de C1-C4 haloalquilosulfonilo;

Eduardo Calvo

m es un número entero de 1, 2, 3, 4, o 5;

G' es fenilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos los cuales pueden ser iguales o diferentes seleccionados de X' ;

un anillo heteroaromatico de 5 miembros que contiene de uno a dos heteroatomos seleccionados de 0 o 1 oxígeno, 0 o 1 azufre y 0, 1 o 2 átomos de nitrógeno dichos anillo heteroaromatico de 5 miembros el cual se encuentra unido por medio del carbono y este puede ser opcionalmente sustituido con uno o más grupos, los cuales pueden ser iguales o diferentes, seleccionados de X'; o

un anillo heteroaromatico de 6 miembros que contiene de uno a dos heteroatomos seleccionados de 0 o 1 oxígeno, 0 o 1 azufre y 0, 1 o 2 átomos de nitrógeno dichos anillo heteroaromatico de 6 miembros el cual se encuentra unido por medio del carbono y este puede ser opcionalmente sustituido con uno o más grupos, los cuales pueden ser iguales o diferentes, seleccionados de X';

Eduardo Celado L.

Q es H; C1-C6 alquilo opcionalmente sustituido con uno o más halógenos, CN, C1-C3 alcoxi, C1-C6 alcoxicarbonilo o fenilo opcionalmente sustituido con uno o más halógenos, CN, NO2, C1-C4 alquilo, C1-C4 haloalquilo, C1-C4 alquilosulfonilo o grupos de C1-C4 alquilosulfinilo;

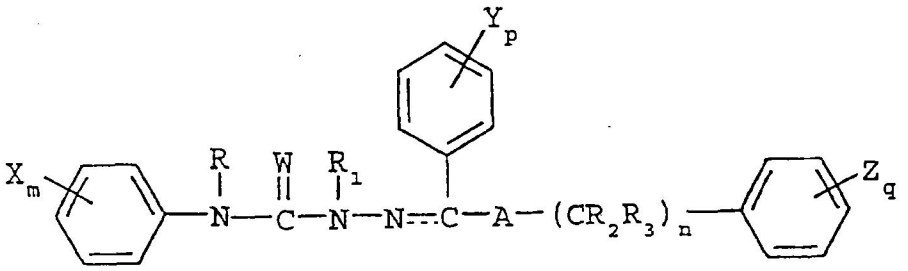
C2- C6 alquenilo; C2-C6 alquinilo; o fenilo opcionalmente sustituido con uno o hasta tres grupos, los cuales pueden ser iguales o diferentes, seleccionados de X' ;

R23, R24, R25, R26, R27, R28 y R29 son cada uno independientes de H o C1-C4 alquilo; y la configuración de la línea de puntos C.-.N representa un enlace doble o un enlace sencillo; o un estereoisómero del mismo.

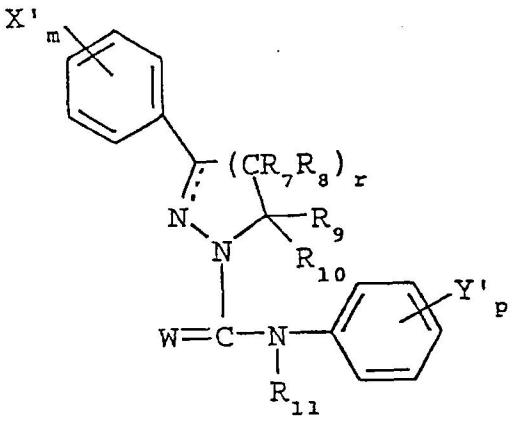
12. Un método para control sinergético de insectos el cual consiste en hacer contacto con dicho insecto con una cantidad eficaz sinergetica de la mezcla del canal de sodio antagonista y el insecticida de arilopirrole. Eduardo Calderón

13. El método de acuerdo a la reivindicación 12 en el cual el canal de neuronas de sodio antagonista se presenta en un promedio del insecticida de arilopirrole aproximadamente en un 1:10 hasta 1:50.

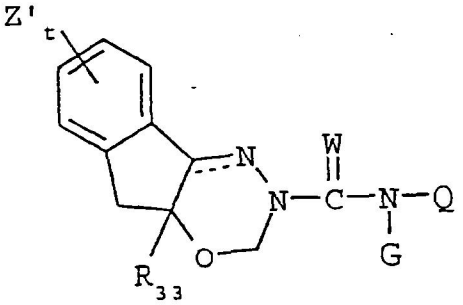
14. El método de acuerdo a la reivindicación 12 el cual tiene un compuesto del canal de neuronas de sodio antagonista de la formula



(I)



(II)



(III)

Eduardo Calado P.

en el cual A es CR4R5 o NR6;

W es O o S;

X, Y, Z, X', Y', y Z' son cada uno independientemente H; halógeno; OH; CN; NO2; C1-C6- alquilo opcionalmente sustituido con uno o más halógenos, C1-C3 alcoxi, C1-C3 haloalcoxi, C3-C6 cicloalquilo, C2-C6 alqueniloxi o grupos de sulfoniloxi;

C1-C6 alcoxi opcionalmente sustituidos con uno o más halógenos, C1-C3-alcoxi o C3-C6 grupos de cicloalquilo;

C1-C6 alcoxicarbonilo, C3-C6 cicloalquilocarboniloxi, fenilo opcionalmente sustituido con uno o más halógenos, C1-C4 alquilo o C1-C4 grupos de alcoxi;

aminocarboniloxi opcionalmente sustituido por uno o meas grupos de C1-C3- alquilo;

C1-C6 alcoxicarboniloxi; C1-C6 alquilosulfoniloxi;

Eduardo Alcalde

C2-C6 alquenilo; o NR12R13;

m, p y q son cada uno un número entero de 1, 2, 3, 4, o 5;

n es un número entero de 0, 1 o 2;

r es un número entero de 1 hasta 2;

t es un número entero de 1, 2, 3, o 4;

R, R1, R2, R3, R4 y R5 son cada uno independientes de H o C1-C4 alquilo;

R6 es H, C1-C6 alquilo, C1-C6 haloalquilo, C1-C6 alcoxialquilo, C1-C6 alcoxi, C1-C6 haloalcoxi, C2-C6 alquenilo, C2-C6 alquenilo, C2-C6 alquinilo, C1-C6 alquilocarbonilo, C1-C6 alcoxicarbonilo, C1-C6 alquiltio, o C1-C6 haloalquiltio;

R7 y R8 son cada uno independientes de H; halógeno; C1-C6alquilo; C1-C6 alquilocarboniloxi; o fenilo opcionalmente sustituido con uno o más halógenos, CN, NO2, C1-C6alquilo, C2-C6 haloalquilo, C1-C6alcoxi o C1-C6 grupos de haloalcoxi;

R9 y R10 son cada uno independientes de H, o C1-C4alquilo;

Eduardo Alcalde

R11 es H, C1-C6 alquilo, C1-C6 haloalquilo, C1-C4 alquilocarbonilo, C1-C6 alcoxicarbonilo o C1-C6 haloalcoxicarbonilo;

R12 y R13 son cada uno independientes de H o C1-C6 alquilo;
G es H; C1-C6 alquilo opcionalmente sustituido con uno o más halógenos, C1-C4 alcoxi, C1-C6haloalcoxi, CN, NO2S (O)uR14, COR15, CO2R16, fenilo o C3-C6 grupos de cicloalquilo;

C1-C6alcoxi; C1-C6 haloalcoxi; CN; NO2; S(O)u R17; COR18; CO2R19; fenilo opcionalmente sustituido con uno o más halógenos, CN, C1-C3 haloalquilo o C1-C3 grupos de haloalquilo;

C3-C6 cicloalquilo; Feniltio;
Q es fenilo opcionalmente sustituido con uno o más halógenos, CN, SCN, NO2, S(O)uR20, C1-C4 alquilo, C1-C4-haloalquilo, C1-C4 alcoxialquilo, C1-C6 alcoxi, C1-C6haloalcoxi, o grupos de NR21R22;

R14, R15, R16, R18, R19, R21 y R22 son cada uno independientes de H o C1-C6 alquilo;

Eduardo Caballero

R17 y R20 son cada uno independientes de C1-C6 alquilo o C1-C6 haloalquilo;

R33 es CO2R34;
R34 es H, C1-C6 alquilo, C1-C6 haloalquilo, fenilo o halofenilo; y la configuración de la línea de puntos C.-.N representa un doble enlace o un enlace único; o un estereoisómero del mismo.

15. El método de acuerdo a la reivindicación 14 la cual tiene el compuesto de la formula I o la formula III.

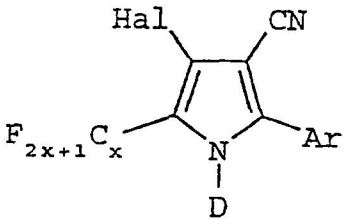
16. El método de acuerdo a la reivindicación 15 la cual tiene el compuesto de la formula I o formula III en el cual la configuración de la línea de puntos C.-.N representa un enlace doble.

17. El método de acuerdo a la reivindicación 16 en la cual la formula III del compuesto se encuentra en la forma S.

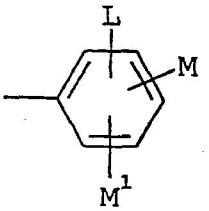
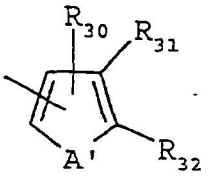
18. El método de acuerdo a la reivindicación 17 en la cual W es O; X es trifluorometoxi y se encuentra en la 4 posición; Y es

trifluorometoxi y se encuentra en la 3 -posición; Z es CN y se encuentra en la 4-posición; A es CH2; n es 0; m, p y q son cada uno independientes de 1; R y R1 son cada uno independientes de H; Z' es Cl; R33 y G son cada uno independientes de CO2CH3; and Q es p-(trifluorometoxi)fenilo.

19. El método de acuerdo a la reivindicación 12 o 18 la cual tiene un insecticida de arilopirrole de la formula VI



(IV)

en el cual Ar es  or  ;

Hal es Cl o Br;

x es un número entero de 1, 2, 3, 4, 5 o 6;

D es H, C1-C6 alquilo opcionalmente sustituido por uno o más halógenos, CN, OH, C1-C4 alcoxi, C1-C4 haloalcoxi, C1-C5 alquiltio, C1-C4 alquilocarboniloxi, fenilocarboniloxi,

Eduardo Salado

halofenilocarboniloxi, fenoxi, halofenoxi, fenilo, halofenilo o C1-C3 grupos de alquilofenilo;

C2-C6 alquenilo, C2-C6 haloalquenilo, CN, C2-C6alquinilo, C2C6 haloalquinilo, di-(C1-C4 alquilo)aminocarbonilo o C3-C6 polimetiloeneiminocarbonilo;

L es H o halógeno;

M y M1 son cada uno independientes de H, halógeno, CN, NO2, C1-C4 alquilo, C1-C4 haloalquilo, C1-C4 haloalquiltio, C1-C4 alquilosulfonilo, C1-C4 haloalquilosulfonilo, C1-C4 alquilocarbonilo, C1-C4 haloalquilocarbonilo, NR35R36 o cuando M y M1 se encuentran unidos a los átomos de carbono adyacentes, entonces pueden tomarse juntos con los átomos de carbono al cual se encuentran unidos para formar un anillo en el cual MM1 representa -OCH2O-, -OCF2O- o -CH=CH-CH=CH;

A' es O o S;

R30, R31 y R32 son cada uno independientes del hidrógeno, halógeno, NO2, CHO o R31 y R32 pueden tomarse juntos con los átomos de carbono al cual e encuentran unidos para formar un anillo en el cual R31R32 representan

Eduardo Delgado

87 94

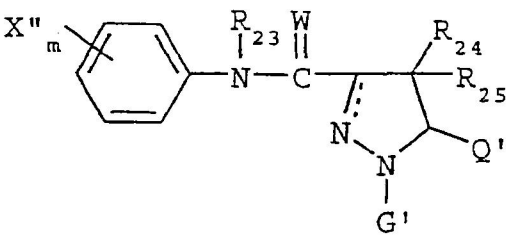
L' L" T V

--- C= C- C= C--- ;

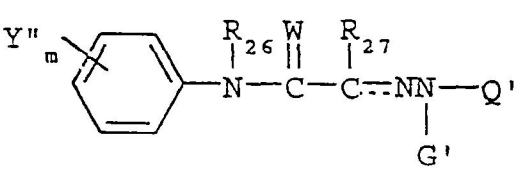
L', L", T y V son cada uno independientes de H, Halógeno, CN o NO2 siempre y cuando que no más de dos L', L", T o V sean NO2; y R35, R36 son cada uno independientes de H o C1-C4 alquilo.

20. El método de acuerdo a la reivindicación 19 el cual tiene un insecticida de arilopirrole de la formula VI en el cual D es H o etoximetilo; Ar es fenilo sustituido con uno o dos halógenos y grupos de halometilo; y x es 1.

21. El método de acuerdo a la reivindicación 12 en cual tiene un compuesto de un canal de neuronas de sodio antagonistas de la formula



(IV)



(V)

Eduardo Calado A.

EE 95

en el cual W es O u S;

X' y Y' son independientes de H; halógeno; CN; SCN; C1-C6 alquilo opcionalmente sustituido con uno o más halógenos, NO2, CN, C1-C4 alcoxi, C1-C4 alquiltio, fenilo, halofenilo, C1-C4 alquilosulfonilo, C1-C4 haloalquilosulfonilo o C1-C4 grupos de alcoxicarbonilo;

C2-C4 alquenilo, C2-C4 haloalquenilo, C2-C4 alquinilo; C2-C4 haloalquinilo; C3-C6 cicloalquilo; C3-C6 halocicloalquilo; fenilo opcionalmente sustituido con uno o mas halógenos, CN, NO2, C1-C4 alquilo, C1-C4 haloalquilo, C1-C4alcoxi, C1-C4 haloalcoxi, C1-C4 alquiltio, C1-C4 alquilosulfonilo o grupos de C1-C4 haloalquilosulfonilo;

C1- C4 alquilocarbonilo; C1-C4 haloalquilocarbonilo; o NR28R29;

m es un número entero de 1, 2, 3, 4, o 5;

G' es fenilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos los cuales pueden ser iguales o diferentes seleccionados de X' ;

un anillo heteroaromatico de 5 miembros que contiene de uno a dos heteroatomos seleccionados de 0 o 1 oxígeno, 0 o 1

Eduardo Calderón

azufre y 0, 1 o 2 átomos de nitrógeno dichos anillo heteroaromatico de 5 miembros el cual se encuentra unido por medio del carbono y este puede ser opcionalmente sustituido con uno o más grupos, los cuales pueden ser iguales o diferentes, seleccionados de X'; o

un anillo heteroaromatico de 6 miembros que contiene de uno a dos heteroatomos seleccionados de 0 o 1 oxígeno, 0 o 1 azufre y 0, 1 o 2 átomos de nitrógeno dichos anillo heteroaromatico de 6 miembros el cual se encuentra unido por medio del carbono y este puede ser opcionalmente sustituido con uno o más grupos, los cuales pueden ser iguales o diferentes, seleccionados de X';

Q es H; C1-C6 alquilo opcionalmente sustituido con uno o más halógenos, CN, C1-C3 alcoxi, C1-C6 alcoxicarbonilo o fenilo opcionalmente sustituido con uno o más halógenos, CN, NO2, C1-C4 alquilo, C1-C4 haloalquilo, C1-C4 alquilosulfonilo o grupos de C1-C4 alquilosulfinilo;

Eduardo Calado

90

C2- C6 alquenilo; C2-C6 alquinilo; o fenilo opcionalmente sustituido con uno o hasta tres grupos, los cuales pueden ser iguales o diferentes, seleccionados de X' ;

R23, R24, R25, R26, R27, R28 y R29 son cada uno independientes de H o C1-C4 alquilo; y la configuración de la línea de puntos C.-.N representa un enlace doble o un enlace sencillo; o un estereoisómero del mismo.

22. Un método para proteger una planta de infecciones o ataques producidos por insectos, el cual consiste en aplicar al follaje o tallo de dicha planta, una cantidad eficaz de composición sinergética de acuerdo a la reivindicación 1.

23. El método de acuerdo a la reivindicación 19 en la cual la planta es una planta de algodón.

24. El método de acuerdo a la reivindicación 20 en la cual el insecto es un lepidoptera o coleóptero.

Edvardo Calado

JOSE LLOREDA CAMACHO & CO

PA 213219

THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

February 28, 2000

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A FILING DATE UNDER 35 USC 111.

APPLICATION NUMBER: *60/124,228*

FILING DATE: *March 12, 1999*

0235

By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS

N. WILLIAMS
Certifying Officer

[redacted]

Docket No: 33558L
Patent

A/PAV 12 97

jc504 U.S. PTO
03/12/99

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

jc541 U.S. PTO
60/124228
03/12/99

PROVISIONAL APPLICATION COVER SHEET

Transmitted herewith for filing under 37 CFR 1.53(c) is the provisional patent application of the following Inventor(s): Michael Frank Treacy, Paul E. Rensner, Raymond Frank Borysewicz;;
For: SYNERGISTIC INSECTICIDAL COMPOSITIONS

1. Papers enclosed which are required for filing date under 37 CFR 1.51(a) (2) and 1.53 (b) (2):
   - 17 Pages of specification
   - 15 Pages of claims
   - 1 Page(s) of abstract
   - Sheets of drawing
     - ☐ Formal
     - ☐ Informal

2. Inventor(s) name(s) and address(es) *(or list attorney docket number as alphanumeric identifier)*:

Michael Frank Treacy
53 Sequoia Drive
Newtown, PA

Paul E. Rensneer
1267 Woodtrush Court
Hardley, PA

Raymond Frank Borysewicz
12 Abemarie Road
Hamilton Square, NJ

3. Assignment
An assignment of the invention:

- ☐ was made in the prior application and recorded in PTO on , Reel , Frame .
- ☐ is attached under separate Recordation Form Cover Sheet.
- ☒ will follow.

CERTIFICATION UNDER 37 CFR 1.10

I hereby certify that this paper and the documents referred to as enclosed therein are being deposited with the United States Postal Service on the date written below in an envelope as "Express Mail Post Office to Addressee" Mailing Label Number EM165269219US addressed to the Assistant Commissioner for Patents, Box Provisional Patent Application, Washington, D.C. 20231.

March 12, 1999
Date

John W. Hogan, Jr.

93

4. Filing Fee $150.00

5. Method of Payment of Fees:
Charge Deposit Account No. 01-1300 in the amount of **$ 150.00**
A duplicate of this transmittal is attached.

6. Instructions as to Overpayment:
Credit any overpayment to Deposit Account No. 01-1300.

7. Authorization to Charge Additional Fees
   - ☒ The Commissioner is hereby authorized to charge the following additional fees by this paper and during the entire pendency of this application to Deposit Account No. 01-1300:
   - ☒ 37 CFR 1.51(a)(2) and 1.53 (c) filing fees
   - ☒ Surcharge for filing the basic filing fee and/or complete cover sheet on a date later than the filing date of the application.

8. Attorney/Agent Names/Registration Nos.

William H. Calnan	Reg. No. 29,520
Charles F. Costello	Reg. No. 27,324
Gregory M. Hill	Reg. No. 31,369
John W. Hogan, Jr.	Reg. No. 32,703
Joseph M. Mazzarese	Reg. No. 32,803
Barbara L. Renda	Reg. No. 27,626

9. Address for correspondences
John W. Hogan, Jr.
American Home Products Corporation
Patent Law Department
One Campus Drive
Parsippany, NJ 07054
Tel. No. (973) 683-2152

10. The invention was made by an agency of the U.S. Government or under a contract with an agency of the U.S. Government.
   - ☒ No
   - ☐ Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract numbers are ___.

John W. Hogan, Jr.
Reg. No. 32,703

American Home Products Corporation
Patent Law Department
One Campus Drive
Parsippany, NJ 07054
Tel. No. (973) 683-2152

SYNERGISTIC INSECTICIDAL COMPOSITIONS

ABSTRACT OF THE INVENTION

The present invention provides a synergistic insecticidal composition comprising as essential active ingredients a neuronal sodium channel antagonist and an arylpyrrole insecticide.

Also provided are methods for synergistic insect control and crop protection.

09742204.030698

33558L

SYNERGISTIC INSECTICIDAL COMPOSITIONS

BACKGROUND OF THE INVENTION

Although insecticidal agents and compositions have been developed to control insect pests such as agrohorticultural pests or hygienic pests, and in practice have been used as a single or a mixed agent, economically efficient and ecologically safe insect control compositions are still being sought. Insecticidal compositions which allow for reduced effective dosage rates, increased environmental safety and lower the incidence of insect resistance are highly desirable. The rotational application of insect control agents having different modes of action may be adopted for good pest management practice, however, this approach does not necessarily give satisfactory insect control. Combinations of insect control agents have been studied, however, a high synergistic action has not always been found. Obtaining an insecticidal composition which demonstrates no cross-resistance to existing insecticidal agents, no toxicity problems and little negative impact on the environment is extremely difficult.

Therefore, it is an object of this invention to provide a synergistic insecticidal composition which demonstrates a high controlling effect with concomittant reduced crop production cost and reduced environmental load.

It is another object of this invention to provide methods for synergistic insect control and enhanced crop protection.

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention provides a synergistic insecticidal composition comprising as essential active ingredients a synergistically effective amount of a neuronal sodium channel antagonist and an arylpyrrole insecticide.

The present invention also provides a method for synergistic insect control which comprises contacting said insect with a synergistically effective amount of a combination of a neuronal sodium channel antagonist and an arylpyrrole insecticide.

The present invention further provides a method for the enhanced protection of plants from infestation and attack by insects.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

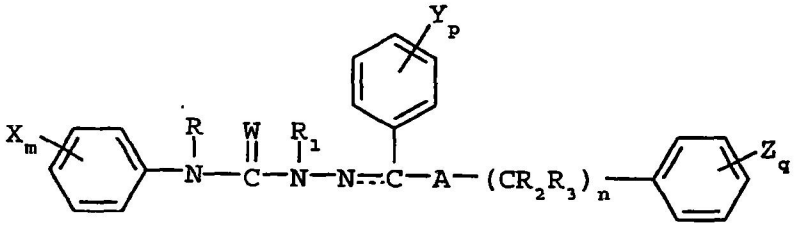
When two or more substances in combination demonstrate unexpectedly high biological activity, for example, insecticidal activity, the resulting phenomenon may be referred to as synergism. The mechanism of synergism is not fully understood, and quite possibly may differ with different combinations. However, the term "synergism" as used in this application designates a cooperative action encountered in a combination of two or more biologically active components in which the combined activity of the two or more components exceeds the sum of the activity of each component alone.

Surprisingly, it has now been found that a composition which comprises a combination of a neuronal sodium channel antagonist and an arylpyrrole insecticide provides superior insect control at lower levels of the combined active agents than may be achieved when the

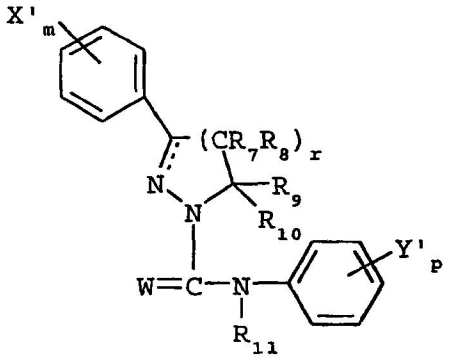
neuronal sodium channel antagonist or the arylpyrrole insecticide is applied alone.

As used in this application, the term neuronal sodium channel antagonist designates a compound which is capable of preventing the ability of a neuron cell to transfer sodium ions across the cell membrane. A neuron cell thus affected is unable to fire, resulting in paralysis, and ultimately mortality, in the target host. Descriptions of neuronal sodium channel antagonists and their mode of action may be found in Pesticide Biochemistry and Physiology, 60: 177-185 or Archives of Insect Biochemistry and Physiology, 37: 91-103, both of which are hereby incorporated by reference.

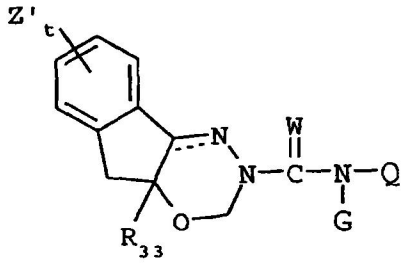
Neuronal sodium channel antagonists include compounds such as those described in U.S. 5,543,573; U.S. 5,708,170; U.S. 5,324,837 and U.S. 5,462,938, among other publications. Exemplary of the neuronal sodium channel antagonist compounds useful in the composition of this invention are those compounds having the structural formula



(I)



(II)



(III)

wherein A is CR_4R_5 or NR_6;

W is O or S;

X, Y, Z, X', Y' and Z' are each independently H; halogen; OH; CN; NO_2; C_1-C_6alkyl optionally substituted with one or more halogen, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, C_3-C_6cycloalkyl, C_2-C_6alkenyloxy or sulfonyloxy groups;

C_1-C_6alkoxy optionally substituted with one or more halogen, C_1-C_3alkoxy or C_3-C_6cycloalkyl groups;

C_1-C_6alkoxycarbonyl, C_3-C_6cycloalkylcarbonyloxy, phenyl optionally substituted with one or more halogen, C_1-C_4alkyl, or C_1-C_4alkoxy groups;

aminocarbonyloxy optionally substituted with one or more C_1-C_3alkyl groups;

C_1-C_6alkoxycarbonyloxy; C_1-C_6alkylsulfonyloxy;

C_2-C_6alkenyl; or $NR_{12}R_{13}$;

m, p and q are each independently an integer of 1, 2, 3, 4, or 5;

n is an integer of 0, 1 or 2;

r is an integer of 1 or 2;

t is an integer of 1, 2, 3 or 4;

R, R_1, R_2, R_3, R_4 and R_5 are each independently H or C_1-C_4alkyl;

R_6 is H, C_1-C_6alkyl, C_1-C_6haloalkyl, C_1-C_6alkoxyalkyl, C_1-C_6alkoxy, C_1-C_6haloalkoxy, C_2-C_6alkenyl, C_2-C_6alkynyl, C_1-C_6alkylcarbonyl, C_1-C_6alkoxycarbonyl, C_1-C_6alkylthio, or C_1-C_6haloalkylthio;

R_7 and R_8 are each independently H; halogen; C_1-C_6alkyl; C_1-C_6alkylcarbonyloxy; or phenyl optionally substituted with one or more halogen, CN, NO_2, C_1-C_6alkyl, C_2-C_6haloalkyl, C_1-C_6alkoxy or C_1-C_6haloalkoxy groups;

R_9 and R_{10} are each independently H, or C_1-C_4alkyl;

R_{11} is H, C_1-C_6alkyl, C_1-C_6haloalkyl, C_1-C_4alkylcarbonyl, C_1-C_6alkoxycarbonyl, or C_1-C_6haloalkoxycarbonyl;

R_{12} and R_{13} are each independently H or C_1-C_6alkyl;

G is H; C_1-C_6alkyl optionally substituted with one or more halogen, C_1-C_4alkoxy, C_1-C_6haloalkoxy, CN, $NO_2S(O)_uR_{14}$, COR_{15}, CO_2R_{16}, phenyl or C_3-C_6cycloalkyl groups;

C_1-C_6alkoxy; C_1-C_6haloalkoxy; CN; NO_2; $S(O)_uR_{17}$; COR_{18}; CO_2R_{19}; phenyl optionally substituted with one or more halogen, CN, C_1-C_3haloalkyl, or C_1-C_3haloalkoxy groups;

C_3-C_6cycloalkyl; or phenylthio;

Q is phenyl optionally substituted with one or more halogen, CN, SCN, NO_2, $S(O)_uR_{20}$, C_1-C_4alkyl, C_1-C_4haloalkyl, C_1-C_4alkoxyalkyl, C_1-C_6alkoxy, C_1-C_6haloalkoxy, or $NR_{21}R_{22}$ groups;

u is an integer of 0, 1 or 2;

R_{14}, R_{15}, R_{16}, R_{18}, R_{19}, R_{21} and R_{22} are each independently H or C_1-C_6alkyl;

R_{17} and R_{20} are each independently C_1-C_6alkyl or C_1-C_6haloalkyl;

R_{33} is CO_2R_{34};

R_{34} is H, C_1-C_6alkyl, C_1-C_6haloalkyl, phenyl or halophenyl; and the dotted line configuration C--N represents a double bond or a single bond (i.e. C-N or C=N); or

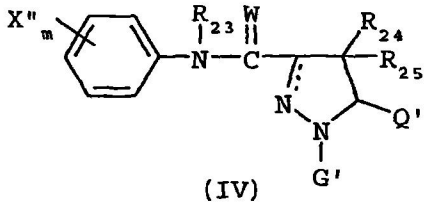
a stereoisomer thereof.

Preferred neuronal sodium channel antagonists suitable for use in the composition of the invention are those compounds of formula I, II or III wherein the dotted line configuration C--N represents a double bond.

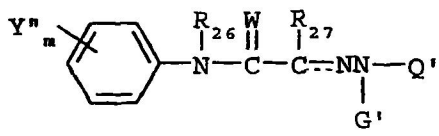
More preferred neuronal sodium channel antagonists suitable for use in the inventive composition are those compounds of formula I or formula III wherein the dotted line configuration represents a double bond.

Particularly preferred neuronal sodium channel antagonists useful in the composition of the invention are those compounds of formula I or formula III wherein W is O; X is trifluoromethoxy and is in the 4-position; Y is trifluoromethyl and is in the 3-position; Z is CN and is in the 4-position; A is CH_2; n is 0; m, p and q are each 1; R and R_1 are each H; Z' is Cl; R_{33} and G are each CO_2CH_3; Q is *p*-(trifluoromethoxy)phenyl; and the dotted line configuration C--N represents a double bond; or a stereoisomer thereof.

Further neuronal sodium channel antagonist compounds include those described in U.S. 5,116,850 and U.S. 5,304,573, among other publications. Exemplary of further neuronal sodium channel antagonist compounds suitable for use in the composition of the invention are those compounds having structural formula



(IV)



(V)

wherein W is O or S;

X' and Y' are each independently H; halogen; CN; SCN;

C_1-C_6alkyl optionally substituted with one or more halogen, NO_2, CN, C_1-C_4alkoxy, C_1-C_4alkylthio, phenyl, halophenyl, C_1-C_4alkylsulfonyl, C_1-C_4haloalkylsulfonyl, or C_1-C_4alkoxycarbonyl groups;

C_2-C_4alkenyl; C_2-C_4haloalkenyl; C_2-C_4alkynyl; C_2-C_4haloalkynyl; C_3-C_6cycloalkyl; C_3-C_6halocycloalkyl; phenyl optionally substituted with one or more halogen, CN, NO_2, C_1-C_4alkyl, C_1-C_4haloalkyl, C_1-C_4alkoxy, C_1-C_4haloalkoxy, C_1-C_4alkylthio, C_1-C_4alkylsulfonyl or C_1-C_4haloalkylsulfonyl groups;

C_1-C_4alkylcarbonyl; C_1-C_4haloalkylcarbonyl; or $NR_{28}R_{29}$;

m is an integer of 1, 2, 3, 4 or 5;

G' is phenyl optionally substituted with one or more groups which may be the same or different selected from X';

a 5-membered heteroaromatic ring containing one or two heteroatoms selected from 0 or 1 oxygen, 0 or 1 sulfur and 0, 1 or 2 nitrogen atoms said 5-membered heteroaromatic ring being attached via carbon and being optionally substituted with one or more groups which may be the same or different selected from X'; or

a 6-membered heteroaromatic ring containing one or two heteroatoms selected from 0 or 1 oxygen, 0 or 1 sulfur and 0, 1 or 2 nitrogen atoms said 6-membered heteroaromatic ring being attached via carbon and being optionally substituted with one or more groups which may be the same or different selected from X*;

Q' is H; C_1-C_6alkyl optionally substituted with one or more halogen, CN, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_6alkoxycarbonyl, or phenyl optionally substituted with one or more halogen, CN, NO_2, C_1-C_4alkyl, C_1-C_4haloalkyl, C_1-C_4alkylsulfonyl or C_1-C_4alkylsulfinyl groups;

C_2-C_6alkenyl; C_2-C_6alkynyl; or phenyl optionally substituted with one to three groups, which may be the same or different, selected from X*;

R_{23}, R_{24}, R_{25}, R_{26}, R_{27}, R_{28} and R_{29} are each independently H or C_1-C_4alkyl; and the dotted line configuration C--N represents a double bond or a single bond (i.e. C-N or C=N); or

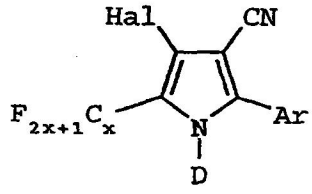
a stereoisomer thereof.

Further preferred neuronal sodium channel antagonist compounds of the invention are those compounds of formula IV or V wherein the dotted line configuration C--N represents a double bond.

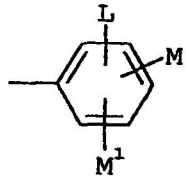
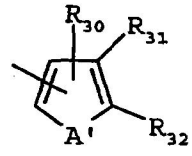
Other preferred neuronal sodium channel antagonist compounds suitable for use in the composition of the invention are those compounds of formula IV or V wherein W is O; X" and Y" are each independently H or C_1-C_6haloalkyl; m is 1; R_{23}, R_{24}, R_{25}, R_{26} and R_{27} are each H; G is phenyl optionally substituted with one or more halogen

atoms; Q' is halophenyl or C_1-C_4alkyl optionally substituted with one phenyl or halophenyl group; and the dotted line configuration C--N represents a double bond; or a stereoisomer thereof.

Arylpyrrole insecticides include those described in U.S. 5,010,098; U.S. 5,492,925; U.S. 5,484,807 and U.S. 5,284,863, among other publications. Exemplary of the arylpyrrole insecticides suitable for use in the composition of the invention are those arylpyrroles having the structural formula



(VI)

wherein Ar is  or  ;

Hal is Cl or Br;

x is an integer of 1, 2, 3, 4, 5 or 6;

D is H; C_1-C_6alkyl optionally substituted with one or more halogen, CN, OH, C_1-C_4alkoxy, C_1-C_4haloalkoxy, C_1-C_5alkylthio, C_1-C_4alkylcarbonyloxy, C_1-C_4haloalkylthio, C_2-C_6alkenylcarbonyloxy, phenylcarbonyloxy, halophenylcarbonyloxy, phenoxy, halophenoxy, phenyl , halophenyl or C_1-C_3alkylphenyl groups,

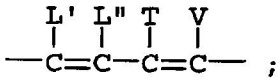
C_2-C_6alkenyl; C_2-C_6haloalkenyl; CN; C_2-C_6alkynyl; C_2-C_6haloalkynyl; di-(C_1-C_4alkyl)aminocarbonyl; or C_3-C_6polymethyleneiminocarbonyl;

L is H or halogen;

M and M^1 are each independently H, halogen, CN, NO_2, C_1-C_4alkyl, C_1-C_4haloalkyl, C_1-C_4alkoxy, C_1-C_4haloalkoxy, C_1-C_4alkylthio, C_1-C_4haloalkylthio, C_1-C_4alkylsufonyl, C_1-C_4haloalkylsulfonyl, C_1-C_4alkylcarbonyl, C_1-C_4haloalkylcarbonyl, $NR_{35}R_{36}$ or when M and M^1 are attached to adjacent carbon atoms, they may be taken together with the carbon atoms to which they are attached to form a ring in which MM^1 represents $-OCH_2O-$, $-OCF_2O-$ or $-CH=CH-CH=CH-$;

A' is O or S;

R_{30}, R_{31} and R_{32} are each independently hydrogen, halogen, NO_2, CHO or R_{31} and R_{32} may be taken together with the carbon atoms to which they are attached to form a ring in which $R_{31}R_{32}$ represent



;

L', L", T and V are each independently H, halogen, CN or NO_2 with the proviso that no more than two of L', L", T or V are NO_2; and

R_{35} and R_{36} are each independently H or C_1-C_4alkyl.

Preferred arylpyrroles suitable for use as one essential active ingredient in the composition of the invention are those arylpyrroles of formula VI wherein D is H or ethoxymethyl; Ar is phenyl substituted with one or more halogen or halomethyl groups; and n is 1.

Preferred embodiments of the invention are those having a neuronal sodium channel antagonist compound of

0042020 -09-2000

formula I or formula III and an arylpyrrole compound of formula VI as active ingredients.

More preferred embodiments of the invention are those having a formula I or formula III compound wherein W is O; X is trifluoromethoxy and is in the 4-position; Y is trifluoromethyl and is in the 3-position; Z is CN and is in the 4-position; A is CH_3; n is 0; m, p and q are each independently 1; R and R_1 are each independently H; Z' is Cl;, R_{33} and G are each independently CO_2CH_3; Q is *p*-(trifluoromethoxy)phenyl; and the dotted line configuration C--N represents a double bond and a formula VI arylpyrrole wherein D is H or ethoxymethyl; Ar is phenyl substituted with one or more halogen or halomethyl groups; and x is 1.

Particularly preferred embodiments of the invention are those having as the active ingredients a compound of formula I or III wherein W is O; X is trifluoromethoxy and is in the 4-position; Y is trifluoromethyl and is in the 3-position; Z is CN and is in the 4-position; A is CH_3; n is 0; m, p and q are each 1; R and R_1 are each H; Z' is Cl;, R_{33} and G are each CO_2CH_3; and Q is *p*-(trifluoromethoxy)phenyl, and the dotted line configuration C--N represents a double bond and an arylpyrrole of formula VI wherein D is H or ethoxymethyl; Ar is *p*-chlorophenyl or 3,5-dichlorophenyl; and x is 1.

In the specification and claims the term haloalkyl designates an alkyl group C_xH_{2x+1} having 1 to 2x+1 halogen atoms which may be the same or different. Similarly, the terms haloalkenyl, haloalkynyl, haloalkoxy, halophenyl and the like designate mono- to perhalogen substitution wherein the halogens may be the same or different. Halogen designates Cl, Br, I or F.

Each of the compounds of formula I, II, III, IV and V embody assymetric centers which may be represented in the

stereoisomeric R-form or S-form. The present invention also includes the R-form, the S-form or mixtures comprising the R-form and the S-form in any ratio. For compounds of formula III, the S-form is preferred.

Advantageously, the neuronal sodium-channel antagonist compound of formula I, II, III, IV or V or a mixture thereof may be formulated with an arylpyrrole insecticide. Said formulation may then be dispersed in a solid or liquid diluent for application to the insect, its food supply, breeding ground or habitat as a dilute spray or as a solid dust or dust concentrate. Customary formulation adjuvants as well as additional agriculturally acceptable active ingredients may be added and are within the scope of the invention.

The active ingredients of the inventive composition may also be formulated separately as a wettable powder, emulsifiable concentrate, aqueous or liquid flowable, suspension concentrate or any one of the conventional formulations used for insect control agents and tank mixed in the field with water or other inexpensive liquid for application as a liquid spray mixture. The separately formulated compositions may also be applied sequentially.

In actual practice, the composition of the invention is applied to the plant foliage or plant stem or insect habitat as a dilute spray prepared from any of the above-said formulations. In practice it has been found that the active ingredients of the composition of the invention are highly synergistic when present at a ratio of neuronal sodium channel antagonist compound to arylpyrrole insecticide of about 1:10 to 1:50.

The compositions of the invention are superior insecticidal compositions and are especially useful for protecting growing and harvested plants including:

leguminous crops such as soybeans, snap beans, peas, wax beans and the like as well as cotton, forage crops, cole crops, leafy vegetables, tobacco, hops, tomatoes, potatoes, flowering ornamentals such as chrysanthemums, vine crops such as grapes, squash, pumpkin or melon and fruit trees such as cherry, peach, apple or citrus, from the ravages of insects.

The synergistic insecticidal composition of the invention is found to be highly active against a wide variety of lepidopteran and coleopteran insects such as *Helicoverpa zea* (cotton bollworm), *Heliothis virescens* (tobacco budworm), *Leptinotarsa decemlineata* (Colorado potato beetle), *Diabrotica spp.* (corn rootworm) and the like.

Further, the composition of the invention may be useful in the prevention and control of public health pests such as houseflies, mosquitoes, cockroaches, ants, termites or the like.

These and other advantages of the invention may become more apparent from the examples set forth herein below. These examples are provided merely as illustrations of the invention and are not intended to be construed as a limitation thereof.

EXAMPLE 1

Evaluation of the Synergistic Insecticidal Effect Of A Combination Of A Neuronal Sodium Channel Antagonist Plus An Arylpyrrole Insecticide

In this evaluation, the *Heliothis zea* (cotton bollworm), *Heliothis virescens* (tobacco budworm) and pyrethroid-resistant *Heliothis virescens* larvae used are obtained from laboratory colonies. Pyrethroid-resistant *H. virescens* are derived from the PEG-strain [Campannola & Plapp, Proceedings of Beltwide Cotton Conference (1988)].

Cotton leaves are immersed in 1:1 v/v, acetone/water solutions of test compound, or solutions of a combination of test compounds for a period of about 3 seconds. Following immersion, leaves are allowed to air-dry for 2-3 hours. Plastic bioassay trays containing multiple open-faced wells (4.0 x 4.0 x 2.5 cm) are used as the test arenas. Cut portions of a treated leaf, a moistened cotton dental wick and a single third-instar larva are placed into each well, covered with an adhesive vented clear plastic sheet and held under constant fluorescent light at about 27°C for a predetermined period of time. Larval mortality/morbidity is evaluated at 5 days after treatment. All treatments are replicated 4-5 fold in a randomized complete block design with 16-32 larvae per treatment. A log-probit analysis is applied to all data obtained. The results are summarized in Tables I, II and III hereinbelow.

Table I

Evaluation of the Synergistic Control of Cotton Bollworm

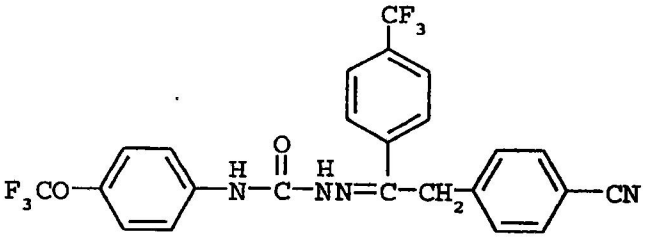
Treatment	Dose (ppm)	% Larval Mortaliity	Toxicity Ratio [3,4]
A[1]	0.816	0	-
B[2]	0.0816	9	-
A + B	0.816 + 0.0816	50	5.6
A	1.0	9.4	-
B	0.1	19.8	-
A + B	1.0 + 0.1	62.5	2.1

[1]A = formula VIa arylpyrrole

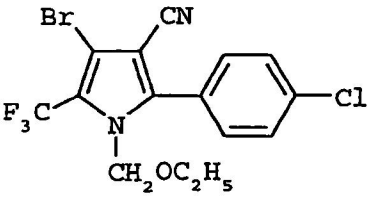
[2]B = formula Ia neuronal sodium channel antagonist

[3]Toxicity Ratio = $\frac{\text{\% mortality (A + B)}}{\text{\% mortality A + \% mortality B}}$

[4]Toxicity Ratio > 1 = synergistic



(Ia)



(VIa)

Table II

Evaluation of the Synergistic Control of Tobacco Budworm

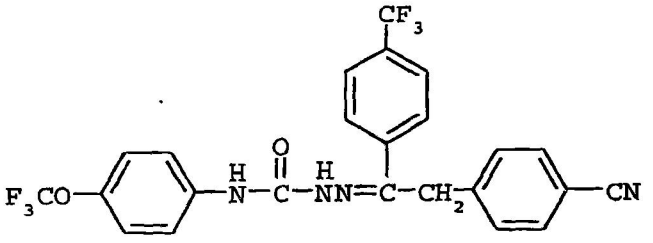
Treatment	Dose (ppm)	% Larval Mortaliity	Toxicity Ratio [3,4]
A[1]	0.974	3	-
B[2]	0.0974	25	-
A + B	0.974 + 0.0974	50	1.8
A	1.0	10	-
B	0.1	30	-
A + B	1.0 + 0.1	51.3	1.28

[1]A = formula VIa arylpyrrole

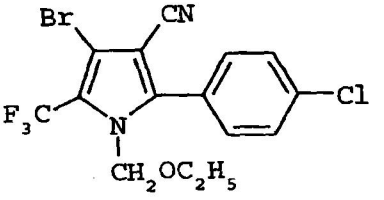
[2]B = formula Ia neuronal sodium channel antagonist

[3]Toxicity Ratio = $\frac{\text{\% mortality (A + B)}}{\text{\% mortality A + \% mortality B}}$

[4]Toxicity Ratio > 1 = synergistic



(Ia)



(VIa)

Table III

Evaluation of the Synergistic Control of Pyrethroid-Resistant Tobacco Budworm

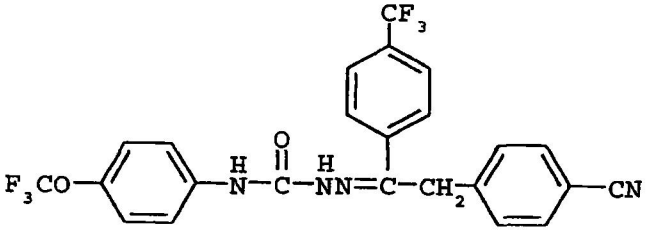
Treatment	Dose (ppm)	% Larval Mortaliity	Toxicity Ratio [3,4]
A[1]	0.997	0	-
B[2]	0.0997	29	-
A + B	0.997 + 0.0997	50	1.7
A	2.093	7	-
B	0.0419	8	-
A + B	2.093 + 0.0419	50	3.3
A	1.0	6.2	-
B	0.1	25.0	-
A + B	1.0 + 0.1	56.3	1.8
A	3.0	34.4	-
B	0.06	14.1	-
A + B	3.0 + 0.06	81.2	1.67

[1]A = formula VIa arylpyrrole

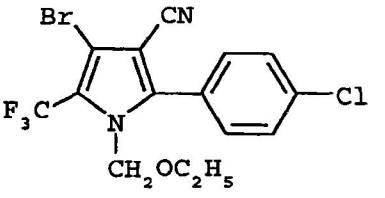
[2]B = formula Ia neuronal sodium channel antagonist

[3]Toxicity Ratio = $\frac{\text{\% mortality (A + B)}}{\text{\% mortality A + \% mortality B}}$

[4]Toxicity Ratio > 1 = synergistic



(Ia)



(VIa)

33558L

33558L

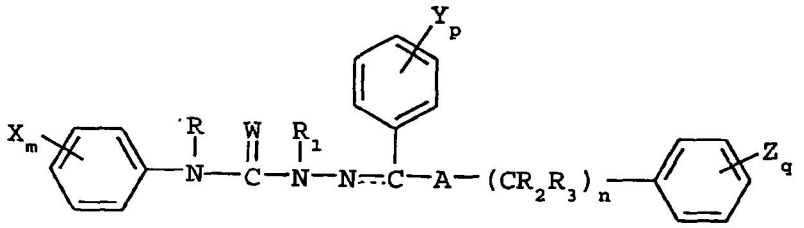
WHAT IS CLAIMED IS:

1. A synergistic insecticidal composition comprising a synergistically effective amount of a neuronal sodium channel antagonist and an arylpyrrole insecticide.

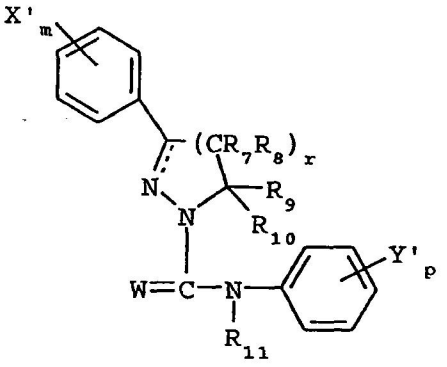
2. The composition according to claim 1 wherein the ratio of the neuronal sodium channel antagonist to the arylpyrrole insecticide is about 1:10 to 1:50.

3. The composition according to claim 2 wherein said neuronal sodium channel antagonist and said arylpyrrole insecticide are dispersed in an inert solid or liquid diluent.

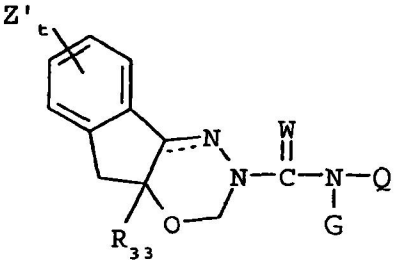
4. The composition according to claim 1 having a neuronal sodium channel antagonist compound of formula



(I)



(II)



(III)

wherein A is CR_4R_5 or NR_6;

W is O or S;

X, Y, Z, X', Y' and Z' are each independently H; halogen; OH; CN; NO_2; C_1-C_6alkyl optionally substituted with one or more halogen, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, C_3-C_6cycloalkyl, C_2-C_6alkenyloxy or sulfonyloxy groups; C_1-C_6alkoxy optionally substituted with one or more halogen, C_1-C_3alkoxy or C_3-C_6cycloalkyl groups; C_1-C_6alkoxycarbonyl, C_3-C_6cycloalkylcarbonyloxy, phenyl optionally substituted with one or more halogen, C_1-C_4alkyl, or C_1-C_4alkoxy groups; aminocarbonyloxy optionally substituted with one or more C_1-C_3alkyl groups; C_1-C_6alkoxycarbonyloxy; C_1-C_6alkylsulfonyloxy; C_2-C_6alkenyl; or $NR_{12}R_{13}$;

m, p and q are each independently an integer of 1, 2, 3, 4, or 5;

n is an integer of 0, 1 or 2;

r is an integer of 1 or 2;

t is an integer of 1, 2, 3 or 4;

R, R_1, R_2, R_3, R_4 and R_5 are each independently H or C_1-C_4alkyl;

R_6 is H, C_1-C_6alkyl, C_1-C_6haloalkyl, C_1-C_6alkoxyalkyl, C_1-C_6alkoxy, C_1-C_6haloalkoxy, C_2-C_6alkenyl, C_2-C_6alkynyl, C_1-C_6alkylcarbonyl, C_1-C_6alkoxy-carbonyl, C_1-C_6alkylthio, or C_1-C_6haloalkylthio;

R_7 and R_8 are each independently H; halogen; C_1-C_6alkyl; C_1-C_6alkylcarbonyloxy; or phenyl optionally substituted with one or more halogen, CN, NO_2, C_1-C_6alkyl, C_2-C_6haloalkyl, C_1-C_6alkoxy or C_1-C_6haloalkoxy groups;

R_9 and R_{10} are each independently H, or C_1-C_4alkyl;

R_{11} is H, C_1-C_6alkyl, C_1-C_6haloalkyl, C_1-C_4alkylcarbonyl, C_1-C_6alkoxycarbonyl, or C_1-C_6haloalkoxycarbonyl;

R_{12} and R_{13} are each independently H or C_1-C_6alkyl;

G is H; C_1-C_6alkyl optionally substituted with one or more halogen, C_1-C_4alkoxy, C_1-C_6haloalkoxy, CN, $NO_2S(O)_uR_{14}$, COR_{15}, CO_2R_{16}, phenyl or C_3-C_6cycloalkyl groups;

C_1-C_6alkoxy; C_1-C_6haloalkoxy; CN; NO_2; $S(O)_uR_{17}$; COR_{18}; CO_2R_{19}; phenyl optionally substituted with one or more halogen, CN, C_1-C_3haloalkyl, or C_1-C_3haloalkoxy groups;

C_3-C_6cycloalkyl; or phenylthio;

Q is phenyl optionally substituted with one or more halogen, CN, SCN, NO_2, $S(O)_uR_{20}$, C_1-C_4alkyl, C_1-C_4haloalkyl, C_1-C_4alkoxyalkyl, C_1-C_6alkoxy, C_1-C_6haloalkoxy, or $NR_{21}R_{22}$ groups;

u is an integer of 0, 1 or 2;

R_{14}, R_{15}, R_{16}, R_{18}, R_{19}, R_{21} and R_{22} are each independently H or C_1-C_6alkyl;

R_{17} and R_{20} are each independently C_1-C_6alkyl or C_1-C_6haloalkyl;
R_{33} is CO_2R_{34};
R_{34} is H, C_1-C_6alkyl, C_1-C_6haloalkyl, phenyl or halophenyl; and the dotted line configuration C⁻⁻N represents a double bond or a single bond; or a stereoisomer thereof.

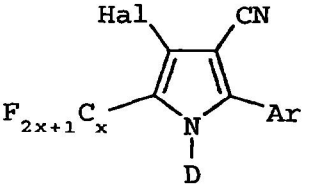
5. The composition according to claim 4 having a compound of formula I or formula III.

6. The composition according to claim 5 having a compound of formula I or formula III wherein the dotted line configuration C⁻⁻N represents a double bond.

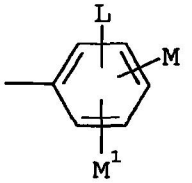
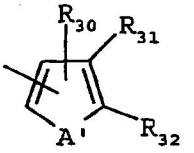
7. The composition according to claim 6 wherein the formula III compound is in the S-form.

8. The composition according to claim 7 wherein W is O; X is trifluoromethoxy and is in the 4-position; Y is trifluoromethyl and is in the 3-position; Z is CN and is in the 4-position; A is CH_2; n is 0; m, p and q are each independently 1; R and R_1 are each independently H; Z′ is Cl; R_{33} and G are each independently CO_2CH_3; and Q is *p*-(trifluoromethoxy)phenyl.

9. The composition according to claim 1 or 8 having an arylpyrrole insecticide of formula VI



(VI)

wherein Ar is  or  ;

Hal is Cl or Br;

x is an integer of 1, 2, 3, 4, 5 or 6;

D is H, C_1-C_6alkyl optionally substituted with one or more halogen, CN, OH, C_1-C_4alkoxy, C_1-C_4haloalkoxy, C_1-C_5alkylthio, C_1-C_4alkylcarbonyloxy, C_1-C_4haloalkylthio, C_2-C_6alkenylcarbonyloxy, phenylcarbonyloxy, halophenylcarbonyloxy, phenoxy, halophenoxy, phenyl , halophenyl or C_1-C_3alkylphenyl groups, C_2-C_6alkenyl, C_2-C_6haloalkenyl, CN, C_2-C_6alkynyl, C_2-C_6haloalkynyl, di-(C_1-C_4alkyl)aminocarbonyl or C_3-C_6polymethyleneiminocarbonyl;

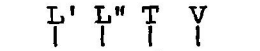
L is H or halogen;

M and M^1 are each independently H, halogen, CN, NO_2, C_1-C_4alkyl, C_1-C_4haloalkyl, C_1-C_4alkoxy, C_1-C_4haloalkoxy, C_1-C_4alkylthio, C_1-C_4haloalkylthio, C_1-C_4alkylsufonyl, C_1-C_4haloalkylsulfonyl, C_1-C_4alkylcarbonyl, C_1-C_4haloalkylcarbonyl, $NR_{35}R_{36}$ or when M and M^1 are attached to adjacent carbon atoms, they may be taken together with the

carbon atoms to which they are attached to form a ring in which MM^1 represents $-OCH_2O-$, $-OCF_2O-$ or $-CH=CH-CH=CH-$;

A' is O or S;

R_{30}, R_{31} and R_{32} are each independently hydrogen, halogen, NO_2, CHO or R_{31} and R_{32} may be taken together with the carbon atoms to which they are attached to form a ring in which $R_{31}R_{32}$ represent



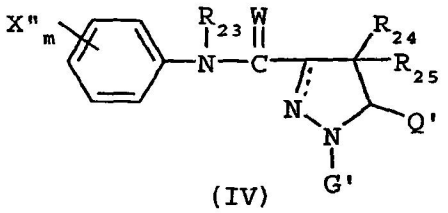
;

L', L", T and V are each independently H, halogen, CN or NO_2 with the proviso that no more than two of L', L", T or V are NO_2; and

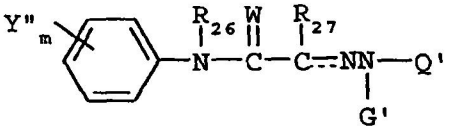
R_{35} and R_{36} are each independently H or C_1-C_4alkyl.

10. The composition according to claim 9 having an arylpyrrole insecticide of formula VI wherein D is H or ethoxymethyl; Ar is phenyl substituted with one or two halogen or halomethyl groups; and x is 1.

11. The composition according to claim 1 having a neuronal sodium channel antagonist compound of formula



(IV)



(V)

wherein W is O or S;

X* and Y* are each independently H; halogen; CN; SCN; C_1-C_6alkyl optionally substituted with one or

more halogen, NO_2, CN, C_1-C_4alkoxy, C_1-C_4alkylthio, phenyl, halophenyl, C_1-C_4alkylsulfonyl, C_1-C_4haloalkylsulfonyl, or C_1-C_4alkoxycarbonyl groups;

C_2-C_4alkenyl; C_2-C_4haloalkenyl; C_2-C_4alkynyl; C_2-C_4haloalkynyl; C_3-C_6cycloalkyl; C_3-C_6halocycloalkyl; phenyl optionally substituted with one or more halogen, CN, NO_2, C_1-C_4alkyl, C_1-C_4haloalkyl, C_1-C_4alkoxy, C_1-C_4haloalkoxy, C_1-C_4alkylthio, C_1-C_4alkylsulfonyl or C_1-C_4haloalkylsulfonyl groups;

C_1-C_4alkylcarbonyl; C_1-C_4haloalkylcarbonyl; or $NR_{28}R_{29}$;

m is an integer of 1, 2, 3, 4 or 5;

G' is phenyl optionally substituted with one or more groups which may be the same or different selected from X*;

a 5-membered heteroaromatic ring containing one or two heteroatoms selected from 0 or 1 oxygen, 0 or 1 sulfur and 0, 1 or 2 nitrogen atoms said 5-membered heteroaromatic ring being attached via carbon and being optionally substituted with one or more groups which may be the same or different selected from X*; or

a 6-membered heteroaromatic ring containing one or two heteroatoms selected from 0 or 1 oxygen, 0 or 1 sulfur and 0, 1 or 2 nitrogen atoms said 6-membered heteroaromatic ring being attached via carbon and being optionally substituted with one or more groups which may be the same or different selected from X*;

Q' is H; C_1-C_6alkyl optionally substituted with one or more halogen, CN, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_6alkoxycarbonyl, or phenyl optionally substituted with one or more halogen, CN, NO_2, C_1-C_4alkyl, C_1-C_4haloalkyl, C_1-C_4alkylsulfonyl or C_1-C_4alkylsulfinyl groups;

C_2-C_6alkenyl; C_2-C_6alkynyl; or phenyl optionally substituted with one to three groups, which may be the same or different, selected from X';

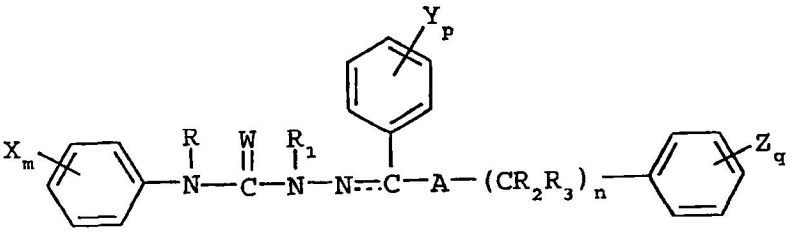
R_{23}, R_{24}, R_{25}, R_{26}, R_{27}, R_{28} and R_{29} are each independently H or C_1-C_4alkyl; and the dotted line configuration C--N represents a double bond or a single bond; or

a stereoisomer thereof.

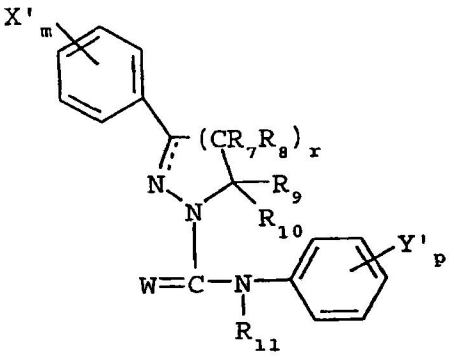
12. A method for synergistic insect control which comprises contacting said insect with a synergistically effective amount of a combination of a neuronal sodium channel antagonist and an arylpyrrole insecticide.

13. The method according to claim 12 wherein the neuronal sodium channel antagonist is present in a ratio to the arylpyrrole insecticide of about 1:10 to 1:50.

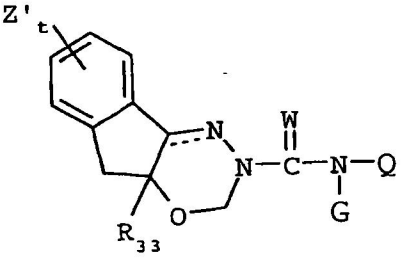
14. The method according to claim 12 having a neuronal sodium channel antagonist compound of formula



(I)



(II)



(III)

wherein A is CR_4R_5 or NR_6;

W is O or S;

X, Y, Z, X', Y' and Z' are each independently H; halogen; OH; CN; NO_2; C_1-C_6alkyl optionally substituted with one or more halogen, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, C_3-C_6cycloalkyl, C_2-C_6alkenyloxy or sulfonyloxy groups; C_1-C_6alkoxy optionally substituted with one or more halogen, C_1-C_3alkoxy or C_3-C_6cycloalkyl groups; C_1-C_6alkoxycarbonyl, C_3-C_6cycloalkylcarbonyloxy, phenyl optionally substituted with one or more halogen, C_1-C_4alkyl, or C_1-C_4alkoxy groups;

aminocarbonyloxy optionally substituted with one or more C_1-C_3alkyl groups; C_1-C_6alkoxycarbonyloxy; C_1-C_6alkylsulfonyloxy; C_2-C_6alkenyl; or $NR_{12}R_{13}$;

m, p and q are each independently an integer of 1, 2, 3, 4, or 5;

n is an integer of 0, 1 or 2;

r is an integer of 1 or 2;

t is an integer of 1, 2, 3 or 4;

R, R_1, R_2, R_3, R_4 and R_5 are each independently H or C_1-C_4alkyl;

R_6 is H, C_1-C_6alkyl, C_1-C_6haloalkyl, C_1-C_6alkoxyalkyl, C_1-C_6alkoxy, C_1-C_6haloalkoxy, C_2-C_6alkenyl, C_2-C_6alkynyl, C_1-C_6alkylcarbonyl, C_1-C_6alkoxycarbonyl, C_1-C_6alkylthio, or C_1-C_6haloalkylthio;

R_7 and R_8 are each independently H; halogen; C_1-C_6alkyl; C_1-C_6alkylcarbonyloxy; or phenyl optionally substituted with one or more halogen, CN, NO_2, C_1-C_6alkyl, C_2-C_6haloalkyl, C_1-C_6alkoxy or C_1-C_6haloalkoxy groups;

R_9 and R_{10} are each independently H, or C_1-C_4alkyl;

R_{11} is H, C_1-C_6alkyl, C_1-C_6haloalkyl, C_1-C_4alkylcarbonyl, C_1-C_6alkoxycarbonyl, or C_1-C_6haloalkoxycarbonyl;

R_{12} and R_{13} are each independently H or C_1-C_6alkyl;

G is H; C_1-C_6alkyl optionally substituted with one or more halogen, C_1-C_4alkoxy, C_1-C_6haloalkoxy, CN, $NO_2S(O)_uR_{14}$, COR_{15}, CO_2R_{16}, phenyl or C_3-C_6cycloalkyl groups; C_1-C_6alkoxy; C_1-C_6haloalkoxy; CN; NO_2; $S(O)_uR_{17}$; COR_{18}; CO_2R_{19}; phenyl optionally substituted with one or more halogen, CN, C_1-C_3haloalkyl, or C_1-C_3haloalkoxy groups;

C_3-C_6cycloalkyl; or phenylthio;

Q is phenyl optionally substituted with one or more halogen, CN, SCN, NO_2, $S(O)_uR_{20}$, C_1-C_4alkyl, C_1-C_4haloalkyl, C_1-C_4alkoxyalkyl, C_1-C_6alkoxy, C_1-C_6haloalkoxy, or $NR_{21}R_{22}$ groups;

u is an integer of 0, 1 or 2;

R_{14}, R_{15}, R_{16}, R_{18}, R_{19}, R_{21} and R_{22} are each independently H or C_1-C_6alkyl;

R_{17} and R_{20} are each independently C_1-C_6alkyl or C_1-C_6haloalkyl;

R_{33} is CO_2R_{34};

R_{34} is H, C_1-C_6alkyl, C_1-C_6haloalkyl, phenyl or halophenyl; and the dotted line configuration C⋯N represents a double bond or a single bond; or a stereoisomer thereof.

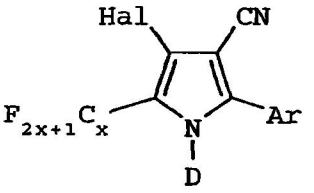
15. The method according to claim 14 having a compound of formula I or formula III.

16. The method according to claim 15 having a compound of formula I or formula III wherein the dotted line configuration C⋯N represents a double bond.

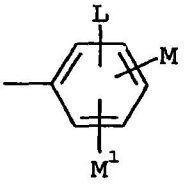
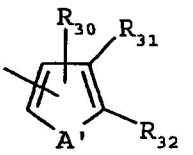
17. The method according to claim 16 wherein the formula III compound is in the S-form.

18. The method according to claim 17 wherein W is O; X is trifluoromethoxy and is in the 4-position; Y is trifluoromethyl and is in the 3-position; Z is CN and is in the 4-position; A is CH_2; n is 0; m, p and q are each independently 1; R and R_1 are each independently H; Z' is Cl; R_{33} and G are each independently CO_2CH_3; and Q is *p*-(trifluoromethoxy)phenyl.

19. The method according to claim 12 or 18 having an arylpyrrole insecticide of formula VI



(VI)

wherein Ar is  or  ;

Hal is Cl or Br;

x is an integer of 1, 2, 3, 4, 5 or 6;

D is H, C_1-C_6alkyl optionally substituted with one or more halogen, CN, OH, C_1-C_4alkoxy, C_1-C_4haloalkoxy, C_1-C_5alkylthio, C_1-C_4alkylcarbonyloxy, C_1-C_4haloalkylthio, C_2-C_6alkenylcarbonyloxy, phenylcarbonyloxy, halophenylcarbonyloxy, phenoxy, halophenoxy, phenyl , halophenyl or C_1-C_3alkylphenyl groups, C_2-C_6alkenyl, C_2-C_6haloalkenyl, CN, C_2-C_6alkynyl, C_2-C_6haloalkynyl, di-(C_1-C_4alkyl)aminocarbonyl or C_3-C_6polymethyleneiminocarbonyl;

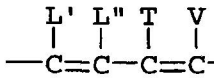
L is H or halogen;

M and M^1 are each independently H, halogen, CN, NO_2, C_1-C_4alkyl, C_1-C_4haloalkyl, C_1-C_4alkoxy, C_1-C_4haloalkoxy, C_1-C_4alkylthio, C_1-C_4haloalkylthio, C_1-C_4alkylsufonyl, C_1-C_4haloalkylsulfonyl, C_1-

C_4alkylcarbonyl, C_1-C_4haloalkylcarbonyl, $NR_{35}R_{36}$ or when M and M^1 are attached to adjacent carbon atoms, they may be taken together with the carbon atoms to which they are attached to form a ring in which MM^1 represents $-OCH_2O-$, $-OCF_2O-$ or $-CH=CH-CH=CH-$;

A' is O or S;

R_{30}, R_{31} and R_{32} are each independently hydrogen, halogen, NO_2, CHO or R_{31} and R_{32} may be taken together with the carbon atoms to which they are attached to form a ring in which $R_{31}R_{32}$ represent



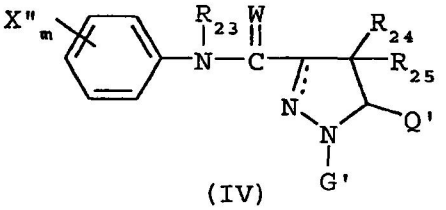
;

L', L", T and V are each independently H, halogen, CN or NO_2 with the proviso that no more than two of L', L", T or V are NO_2; and

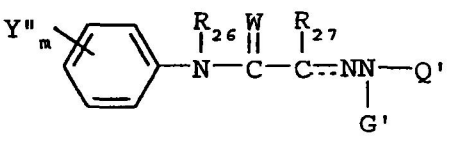
R_{35} and R_{36} are each independently H or C_1-C_4alkyl.

20. The method according to claim 19 having an arylpyrrole insecticide of formula VI wherein D is H or ethoxymethyl; Ar is phenyl substituted with one or two halogen or halomethyl groups; and x is 1.

21. The method according to claim 12 having a neuronal sodium channel antagonist compound of formula



(IV)



(V)

wherein W is O or S;

X' and Y' are each independently H; halogen; CN; SCN;

C_1-C_6alkyl optionally substituted with one or more halogen, NO_2, CN, C_1-C_4alkoxy, C_1-C_4alkylthio, phenyl, halophenyl, C_1-C_4alkylsulfonyl, C_1-C_4haloalkylsulfonyl, or C_1-C_4alkoxycarbonyl groups;

C_2-C_4alkenyl; C_2-C_4haloalkenyl; C_2-C_4alkynyl; C_2-C_4haloalkynyl; C_3-C_6cycloalkyl; C_3-C_6halocycloalkyl; phenyl optionally substituted with one or more halogen, CN, NO_2, C_1-C_4alkyl, C_1-C_4haloalkyl, C_1-C_4alkoxy, C_1-C_4haloalkoxy, C_1-C_4alkylthio, C_1-C_4alkylsulfonyl or C_1-C_4haloalkylsulfonyl groups;

C_1-C_4alkylcarbonyl; C_1-C_4haloalkylcarbonyl; or $NR_{28}R_{29}$;

m is an integer of 1, 2, 3, 4 or 5;

G' is phenyl optionally substituted with one or more groups which may be the same or different selected from X';

a 5-membered heteroaromatic ring containing one or two heteroatoms selected from 0 or 1 oxygen, 0 or 1 sulfur and 0, 1 or 2 nitrogen atoms said 5-membered heteroaromatic ring being attached via carbon and being optionally substituted with one or more groups which may be the same or different selected from X'; or

a 6-membered heteroaromatic ring containing one or two heteroatoms selected from 0 or 1 oxygen, 0 or 1 sulfur and 0, 1 or 2 nitrogen atoms said 6-membered heteroaromatic ring being attached via carbon and being optionally substituted

with one or more groups which may be the same or different selected from X';

Q' is H; C_1-C_6alkyl optionally substituted with one or more halogen, CN, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_6alkoxycarbonyl, or phenyl optionally substituted with one or more halogen, CN, NO_2, C_1-C_4alkyl, C_1-C_4haloalkyl, C_1-C_4alkylsulfonyl or C_1-C_4alkylsulfinyl groups;

C_2-C_6alkenyl; C_2-C_6alkynyl; or phenyl optionally substituted with one to three groups, which may be the same or different, selected from X';

R_{23}, R_{24}, R_{25}, R_{26}, R_{27}, R_{28} and R_{29} are each independently H or C_1-C_4alkyl; and the dotted line configuration C=N represents a double bond or a single bond; or

a stereoisomer thereof.

22. A method for protecting a plant from infestation and attack by insects which comprises applying to the foliage or stem of said plant a synergistically effective amount of a composition according to claim 1.

23. The method according to claim 19 wherein the plant is cotton.

24. The method according to claim 20 wherein the insect is *lepidoptera* or *coleoptera*.

127 X35

Marzo 24, 2000 (American Home Products Corp)
Traducción Oficial No.0234 Caso-00.017.174
REF: AMERICAN HOME PRODUCTS CORP
Patente No. 60/158, 202

DEPARTAMENTO DE COMERCIO DE LOS ESTADOS UNIDOS
OFICINA DE MARCAS Y PATENTES

Febrero 28, 2000

Por medio del presente documento se certifica que adjunta se encuentra una fiel copia de los registros de la Oficina de Marcas y Patentes de los Estados Unidos, correspondientes a los documentos para la solicitud tal como se presentaron, con el fin de asignarle una fecha de registro bajo la norma del código 35 USC 111.

Número de Solicitud:60/158,202
Fecha de Registro: Octubre 07, 1999

Autorizado por:
COMISIONADO DE MARCAS Y PATENTES
Firma: T. WALLACE
Funcionario Encargado de Certificaciones
Hay sello de la Oficina de Marcas y Patentes realzado de color dorado.

Eduardo Calado

128/136

Assistant Commissioner for Patents
Box Patent Application
Washington, D.C. 20231

Caso No:33558-01L

SOLICITUD PROVISIONAL

Por medio de la presente se realizan los trámites necesarios para la solicitud de patente de los siguientes inventor(es).

Michael Frank Treacy, Paul E. Resner, Raymond Frank Borysewicz; para el invento: COMPOSICIONES SINERGETICAS PARA INSECTICIDAS.

1. Se adjuntan Documentos requeridos para el registro bajo el código 37 CFR 1.51(c) y 1.53(c):
   17 páginas para especificación
   15 páginas de Reivindicaciones
   1 Página (s) de Resumen
   Páginas de Gráficas
   [ ] Formal
   [ ] Informal

2. Nombres de inventor(es) y dirección (es) o lista de abogados en el caso como identificador alfanumérico):

   Michael Frank Treacy Eduardo Calado A
   53 Sequoia Drive

Paul Resner
1267 Woodthrush Court
Yardley, PA 19067

Raymond Frank Borysewicz
12 Albermarle Road
Hamilton Square, NJ 08690

3. Traspaso

Un traspaso del invento a nombre de:

American Cyanamid Company
5 Giralda Farms
Madison, New Jersey 07940-0874

[ ] Fue ejecutada en la solicitud anterior y registrada como PTO en _____, Carrete_____, Cuadro.

[ ] Se adjunta bajo Formulario de Registro por separado.

[ ] a continuación.

Eduardo Caladeo

130 138

CERTIFICADO DE ENVIÓ POSTAL BAJO CÓDIGO 37 CFR 1.10

Yo, por medio del presente documento certifico que este ha sido enviado por Servicio Postal del Correo de los Estados Unidos de América, en la fecha anteriormente mencionada en un sobre rotulado "Correo Postal al Destinatario" con número de envío: TB130734340US, rotulado al Comisionado Asistente para Patentes, Box Patent Application, Washington, DC., 20231.

Firma:Barbara L. Lences
Fecha:Octubre 7, 2000

4. Registro de Honorarios $150.00

5. Método de pago de Honorarios:
Cobrar a la cuenta corriente No 01-1300 por la suma de $150.00
Se adjunta un duplicado del trámite.

6. Instrucciones en caso de que se registre un sobrepago:
Acreditar cualquier sobrepago a la cuenta bancaria No. 01-1300.

7. Autorización para Cobros Adicionales de Honorarios
Eduardo Quesada

131 139

[x] El comisionado se encuentra autorizado para cobrar cualquier honorario adicional que se presente en este documento y durante la vigencia de esta solicitud a la Cuenta Corriente No. 01-1300:

[x] 37 CFR 1.51(a), (2) y 1.53 (c) registro de honorarios

[x] recargo para registro de honorarios básicos y/o primera página en una fecha posterior de la fecha registrada de esta solicitud.

8. Abogados/Nombres de representantes/No. de Registro

John W. Hogan, Jr.	Reg No. 32,703
William H. Calnan	Reg No. 29,520
Gregory M. Hill	Reg No. 31,369
Charles F. Costello	Reg No. 27, 324
Joseph M. Mazzarese	Reg No. 32,803
Barbara L. Renda	Reg No. 27, 626
Barbara L. Lences	Reg No. 41,148

9. Dirección para correspondencia

John W. Hogan, Jr.

American Home Products Corporation
Patent Law Department

Edna de Calado

132 140

One Campus Drive
Parsippany, NJ 07054
Tel: (973) 683-2152

10. El invento fue realizado por una agencia del Gobierno de los Estados Unidos o bajo Contrato con una agencia del Gobierno de los Estados Unidos.

[x] No

[ ] Si, el nombre de dicha Agencia del Gobierno de los Estados Unidos y número de contrato son:

Firma BARBARA L. LENCES
No de Registro:41,148

American Home Products Corporation
Patent Law Department
One Campus Drive
Parsippany, NJ 07054
Tels. No. (973) 683-2152

Eduardo Obando

REIVINDICACIONES :

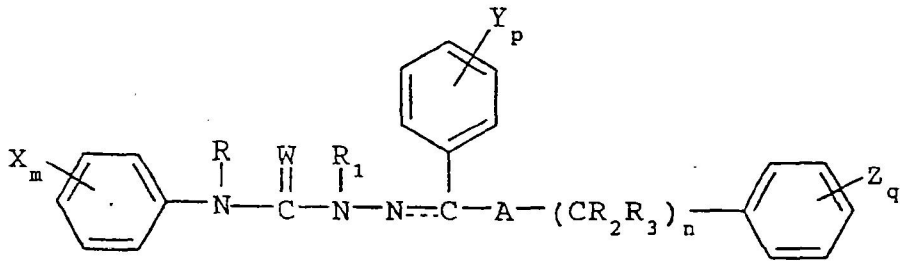
1. Una composición insecticida sinergetica la cual consta de una cantidad eficaz de un canal de neuronas de sodio antagonista y un insecticida arilopirrole.

2. La composición de acuerdo a la reivindicación 1 en la cual el promedio del canal de neuronas de sodio antagonista al insecticida de arilopirridole es aproximadamente de 1:10 hasta 1:50.

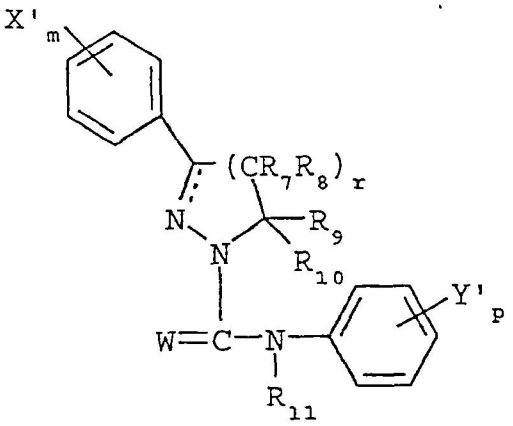
3. La composición de acuerdo a la reivindicación 2 en el cual dicho canal de neuronas de sodio antagonistas y el mencionado insecticida arilopirrole son dispersos en un diluyente inerte sólido o líquido.

4. La composición de acuerdo a la reivindicación 1 el cual tiene un compuesto de canal de neuronas de sodio antagonista del compuesto de la formula

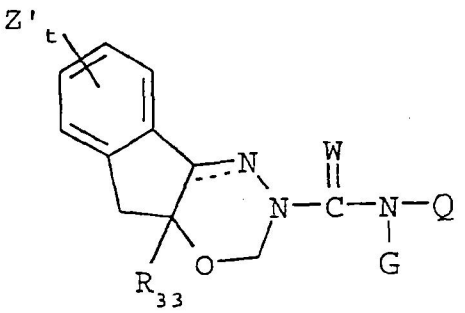
Eduardo Calado A.



(I)



(II)



(III)

Edwards Calado

en el cual A es CR4R5 o NR6;

W es O o S;

X, Y, Z, X', Y', y Z' son cada uno independientemente H; halógeno; OH; CN; NO2; C1-C6- alquilo opcionalmente sustituido con uno o más halógenos, C1-C3 alcoxi, C1-C3 haloalcoxi, C3-C6 cicloalquilo, C2-C6 alqueniloxi o grupos de sulfoniloxi;

C1-C6 alcoxi opcionalmente sustituidos con uno o más halógenos, C1-C3-alcoxi o C3-C6 grupos de cicloalquilo;

C1-C6 alcoxicarbonilo, C3-C6 cicloalquilocarboniloxi, fenilo opcionalmente sustituido con uno o más halógenos, C1-C4 alquilo o C1-C4 grupos de alcoxi;

aminocarboniloxi opcionalmente sustituido por uno o más grupos de C1-C3- alquilo;

C1-C6 alcoxicarboniloxi; C1-C6 alquilosulfoniloxi.

Eduardo Salado A.

C2-C6 alquenilo; o NR12R13;

m, p y q son cada uno un número entero de 1, 2, 3, 4, o 5;

n es un número entero de 0, 1 o 2;

r es un número entero de 1 hasta 2;

t es un número entero de 1, 2, 3, o 4;

R, R1, R2, R3, R4 y R5 son cada uno independientes de H o C1-C4 alquilo;

R6 es H, C1-C6 alquilo, C1-C6 haloalquilo, C1-C6 alcoxialquilo, C1-C6 alcoxi, C1-C6 haloalcoxi, C2-C6 alquenilo, C2-C6 alquenilo, C2-C6 alquinilo, C1-C6 alquilocarbonilo, C1-C6 alcoxicarbonilo, C1-C6 alquiltio, o C1-C6 haloalquiltio;

R7 y R8 son cada uno independientes de H; halógeno; C1-C6alquilo; C1-C6 alquilocarboniloxi; o fenilo opcionalmente sustituido con uno o más halógenos, CN, NO2, C1-C6alquilo, C2-C6 haloalquilo, C1-C6alcoxi o C1-C6 grupos de haloalcoxi;

R9 y R10 son cada uno independientes de H, o C1-C4alquilo;

Eduardo Calado A.

137 45

R11 es H, C1-C6 alquilo, C1-C6 haloalquilo, C1-C4 alquilocarbonilo, C1-C6 alcoxicarbonilo o C1-C6 haloalcoxicarbonilo;

R12 y R13 son cada uno independientes de H o C1-C6 alquilo;
G es H; C1-C6 alquilo opcionalmente sustituido con uno o más halógenos, C1-C4 alcoxi, C1-C6haloalcoxi, CN, NO2S (O)uR14, COR15, CO2R16, fenilo o C3-C6 grupos de cicloalquilo;

C1-C6alcoxi; C1-C6 haloalcoxi; CN; NO2; S(O)u R17; COR18; CO2R19; fenilo opcionalmente sustituido con uno o más halógenos, CN, C1-C3 haloalquilo o C1-C3 grupos de haloalquilo;

C3-C6 cicloalquilo; Feniltio;
Q es fenilo opcionalmente sustituido con uno o más halógenos, CN, SCN, NO2, S(O)uR20, C1-C4 alquilo, C1-C4-haloalquilo, C1-C4 alcoxialquilo, C1-C6 alcoxi, C1-C6haloalcoxi, o grupos de NR21R22;

R14, R15, R16, R18, R19, R21 y R22 son cada uno independientes de H o C1-C6 alquilo;

Eduardo Salado

R17 y R20 son cada uno independientes de C1-C6 alquilo o C1-C6 haloalquilo;

R33 es CO2R34;

R34 es H, C1-C6 alquilo, C1-C6 haloalquilo, fenilo o halofenilo; y la configuración de la línea de puntos C.-.N representa un doble enlace o un enlace único; o un estereoisómero del mismo.

5. La composición de acuerdo a la Reivindicación 4 la cual tiene un compuesto de la formula I o la formula III.

6. La composición de acuerdo a la reivindicación 5 la cual tiene un compuesto de acuerdo a la formula I o la formula III en el cual la configuración de la línea de puntos C.-. representa un doble enlace.

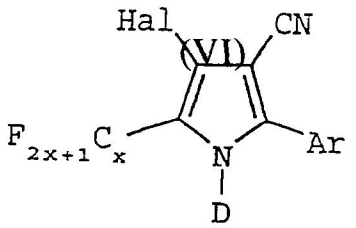
7. La composición de acuerdo a la reivindicación 6 en la cual la formula III del compuesto es en la forma S.

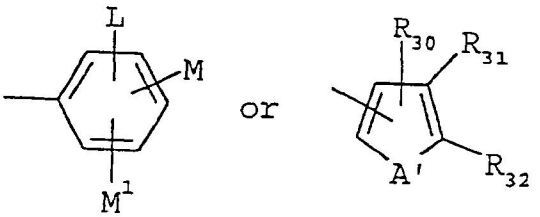
8. La composición de acuerdo a la reivindicación 7 en la cual W es O; X es trifluorometoxi y se encuentra en la 4 posición; Y es

Eduardo Palacios

Cl; R33 y G son cada uno independientes de CO2CH3; y Q es p-(trifluorometoxi) fenilo.

9. La composición de acuerdo a la reivindicación 1 hasta 8 la cual tiene un insecticida de arilopirrole de la formula VI

en el cual Ar es 



;

Hal es Cl o Br;

x es un número entero de 1, 2, 3, 4, 5 o 6;

Eduardo Calderón

140 X48

Hal es Cl o Br;

x es un número entero de 1, 2, 3, 4, 5 o 6;

D es H, C1-C6 alquilo opcionalmente sustituido por uno o más halógenos, CN, OH, C1-C4 alcoxi, C1-C4 haloalcoxi, C1-C5 alquiltio, C1-C4 alquilocarboniloxi, fenilocarboniloxi, halofenilocarboniloxi, fenoxi, halofenoxi, fenilo, halofenilo o C1-C3 grupos de alquilofenilo;

C2-C6 alquenilo, C2-C6 haloalquenilo, CN, C2-C6alquinilo, C2-C6 haloalquinilo, di-(C1-C4 alquilo)aminocarbonilo o C3-C6 polimetiloeneiminocarbonilo;

L es H o halógeno;

M y M1 son cada uno independientes de H, halógeno, CN, NO2, C1-C4 alquilo, C1-C4 haloalquilo, C1-C4 haloalquiltio, C1-C4 alquilosulfonilo, C1-C4 haloalquilosulfonilo, C1-C4 alquilocarbonilo, C1-C4 haloalquilocarbonilo, NR35R36 o cuando M y M1 se encuentran unidos a los átomos de carbono adyacentes, entonces pueden tomarse juntos con los átomos de carbono al cual se encuentran unidos para formar un anillo en el cual MM1 representa -OCH2O-, -OCF2O- o -CH=CH-CH=CH;

Eduardo Delado

A' es O o S;

R30, R31 y R32 son cada uno independientes del hidrógeno, halógeno, NO2, CHO o R31 y R32 pueden tomarse juntos con los atomos de carbono al cual e encuentran unidos para formar un anillo en el cual R31R32 representan

L' L" T V

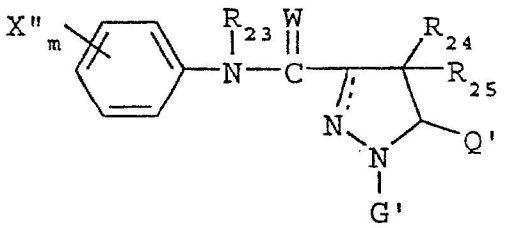
--- C= C- C= C--- ;

L', L, T y V son cada uno independientes de H, Halógeno, CN o NO2 siempre y cuando que no más de dos L', L, T o V sean NO2; y R35, R36 son cada uno independientes de H o C1-C4 alquilo.

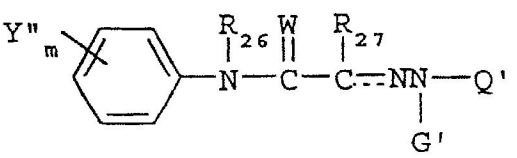
10. La composición de acuerdo a la reivindicación 9 que tiene un insecticida arilopirrole de la formula VI en el cual D es H o etoximetilo; ar es fenilo sustituido con uno o dos halógenos o grupos de halometilo; y x es 1.

11. La composición de acuerdo a la reivindicacieon que tiene un compuesto de canal de neuronas de sodio antagonistas de la formula

Eduardo Delado



(IV)



(V)

en el cual W es O u S;

X' y Y' son independientes de H; halógeno; CN; SCN; C1-C6 alquilo opcionalmente sustituido con uno o más halógenos, NO2, CN, C1-C4 alcoxi, C1-C4 alquiltio, fenilo, halofenilo, C1-C4 alquilosulfonilo, C1-C4 haloalquilosulfonilo o C1-C4 grupos de alcoxicarbonilo;

C2-C4 alquenilo, C2-C4 haloalquenilo, C2-C4 alquinilo; C2-C4 haloalquinilo; C3-C6 cicloalquilo; C3-C6 halocicloalquilo; fenilo opcionalmente sustituido con uno o mas halógenos, CN, NO2, C1-C4 alquilo, C1-C4 haloalquilo, C1-C4alcoxi, C1-C4 haloalcoxi, C1-C4 alquiltio, C1-C4 alquilosulfonilo o grupos de C1-C4 haloalquilosulfonilo;

C1- C4 alquilocarbonilo; C1-C4 haloalquilocarbonilo; o NR28R29;

C1- C4 alquilocarbonilo; C1-C4 haloalquilocarbonilo; o NR28R29;

m es un número entero de 1, 2, 3, 4, o 5;

G' es fenilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos los cuales pueden ser iguales o diferentes seleccionados de X' ;

un anillo heteroaromatico de 5 miembros que contiene de uno a dos heteroatomos seleccionados de 0 o 1 oxígeno, 0 o 1 azufre y 0, 1 o 2 átomos de nitrógeno dichos anillo heteroaromatico de 5 miembros el cual se encuentra unido por medio del carbono y este puede ser opcionalmente sustituido con uno o más grupos, los cuales pueden ser iguales o diferentes, seleccionados de X'; o

un anillo heteroaromatico de 6 miembros que contiene de uno a dos heteroatomos seleccionados de 0 o 1 oxígeno, 0 o 1 azufre y 0, 1 o 2 átomos de nitrógeno dichos anillo heteroaromatico de 6 miembros el cual se encuentra unido por medio del carbono y este puede ser opcionalmente sustituido con uno o más grupos, los cuales pueden ser iguales o diferentes, seleccionados de X';

Eduardo Alcalá

Q es H; C1-C6 alquilo opcionalmente sustituido con uno o más halógenos, CN, C1-C3 alcoxi, C1-C6 alcoxicarbonilo o fenilo opcionalmente sustituido con uno o más halógenos, CN, NO2, C1-C4 alquilo, C1-C4 haloalquilo, C1-C4 alquilosulfonilo o grupos de C1-C4 alquilosulfinilo;

C2- C6 alquenilo; C2-C6 alquinilo; o fenilo opcionalmente sustituido con uno o hasta tres grupos, los cuales pueden ser iguales o diferentes, seleccionados de X' ;

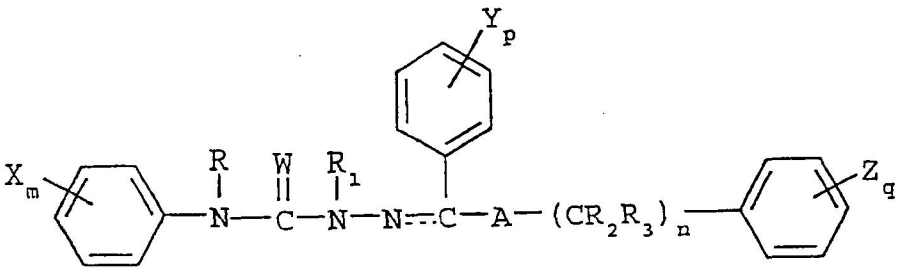
R23, R24, R25, R26, R27, R28 y R29 son cada uno independientes de H o C1-C4 alquilo; y la configuración de la línea de puntos C.-.N representa un enlace doble o un enlace sencillo; o un estereoisómero del mismo.

12. Un método para control sinergético de insectos el cual consiste en hacer contacto con dicho insecto con una cantidad eficaz sinergetica de la mezcla de el canal de sodio antagonista y el insecticida de arilopirrole.

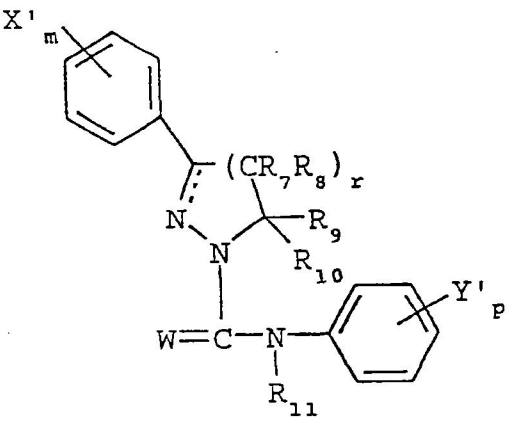
Eduardo Calado A.

13. El método de acuerdo a la reivindicación 12 en el cual el canal de neuronas de sodio antagonista se presenta en un promedio del insecticida de arilopirrole aproximadamente de un 1:10 hasta 1:50.

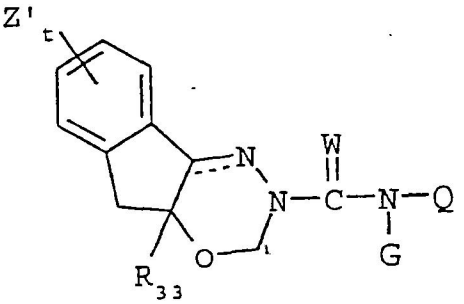
14. El método de acuerdo a la reivindicación 12 el cual tiene un compuesto del canal de neuronas de sodio antagonista de la formula



(I)



(II)



(III)

Eduardo Caldas

en el cual A es CR4R5 o NR6;

W es O o S;

X, Y, Z, X', Y', y Z' son cada uno independientemente H; halógeno; OH; CN; NO2; C1-C6- alquilo opcionalmente sustituido con uno o más halógenos, C1-C3 alcoxi, C1-C3 haloalcoxi, C3-C6 cicloalquilo, C2-C6 alqueniloxi o grupos de sulfoniloxi;

C1-C6 alcoxi opcionalmente sustituidos con uno o más halógenos, C1-C3-alcoxi o C3-C6 grupos de cicloalquilo;

C1-C6 alcoxicarbonilo, C3-C6 cicloalquilocarboniloxi, fenilo opcionalmente sustituido con uno o más halógenos, C1-C4 alquilo o C1-C4 grupos de alcoxi;

aminocarboniloxi opcionalmente sustituido por uno o meas grupos de C1-C3- alquilo;

C1-C6 alcoxicarboniloxi; C1-C6 alquilosulfoniloxi;

Eduardo Calado A

C2-C6 alquenilo; o NR12R13;

m, p y q son cada uno un número entero de 1, 2, 3, 4, o 5;

n es un número entero de 0, 1 o 2;

r es un número entero de 1 hasta 2;

t es un número entero de 1, 2, 3, o 4;

R, R1, R2, R3, R4 y R5 son cada uno independientes de H o C1-C4 alquilo;

R6 es H, C1-C6 alquilo, C1-C6 haloalquilo, C1-C6 alcoxialquilo, C1-C6 alcoxi, C1-C6 haloalcoxi, C2-C6 alquenilo, C2-C6 alquenilo, C2-C6 alquinilo, C1-C6 alquilocarbonilo, C1-C6 alcoxicarbonilo, C1-C6 alquiltio, o C1-C6 haloalquiltio;

R7 y R8 son cada uno independientes de H; halógeno; C1-C6alquilo; C1-C6 alquilocarboniloxi; o fenilo opcionalmente sustituido con uno o más halógenos, CN, NO2, C1-C6alquilo, C2-C6 haloalquilo, C1-C6alcoxi o C1-C6 grupos de haloalcoxi;

R9 y R10 son cada uno independientes de H, o C1-C4alquilo;

Eduardo Palade A.

R11 es H, C1-C6 alquilo, C1-C6 haloalquilo, C1-C4 alquilocarbonilo, C1-C6 alcoxicarbonilo o C1-C6 haloalcoxicarbonilo;

R12 y R13 son cada uno independientes de H o C1-C6 alquilo;
G es H; C1-C6 alquilo opcionalmente sustituido con uno o más halógenos, C1-C4 alcoxi, C1-C6haloalcoxi, CN, NO2S (O)uR14, COR15, CO2R16, fenilo o C3-C6 grupos de cicloalquilo;

C1-C6alcoxi; C1-C6 haloalcoxi; CN; NO2; S(O)u R17; COR18; CO2R19; fenilo opcionalmente sustituido con uno o más halógenos, CN, C1-C3 haloalquilo o C1-C3 grupos de haloalquilo;

C3-C6 cicloalquilo; Feniltio;
Q es fenilo opcionalmente sustituido con uno o más halógenos, CN, SCN, NO2, S(O)uR20, C1-C4 alquilo, C1-C4-haloalquilo, C1-C4 alcoxialquilo, C1-C6 alcoxi, C1-C6haloalcoxi, o grupos de NR21R22;

R14, R15, R16, R18, R19, R21 y R22 son cada uno independientes de H o C1-C6 alquilo;

Eduardo Caballero

R17 y R20 son cada uno independientes de C1-C6 alquilo o C1-C6 haloalquilo;

R33 es CO2R34;
R34 es H, C1-C6 alquilo, C1-C6 haloalquilo, fenilo o halofenilo; y la configuración de la línea de puntos C.-.N representa un doble enlace o un enlace único; o un estereoisómero del mismo.

15. El método de acuerdo a la reivindicación 14 la cual tiene el compuesto de la formula I o la formula III.

16. El método de acuerdo a la reivindicación 15 la cual tiene el compuesto de la formula I o formula III en el cual la configuración de la línea de puntos C.-.N representa un enlace doble.

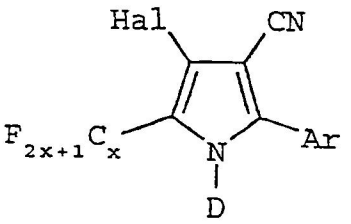
17. El método de acuerdo a la reivindicación 16 en la cual la formula III del compuesto se encuentra en la forma S.

18. El método de acuerdo a la reivindicación 17 en la cual W es O; X es trifluorometoxi y se encuentra en la 4 posición; Y es

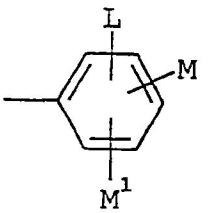
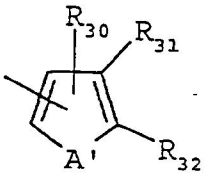
Eduardo Salcedo

trifluorometoxi y se encuentra en la 3 -posición; Z es CN y se encuentra en la 4-posición; A es CH2; n es 0; m, p y q son cada uno independientes de 1; R y R1 son cada uno independientes de H; Z' es Cl; R33 y G son cada uno independientes de CO2CH3; and Q es p-(trifluorometoxi) fenilo.

19. El método de acuerdo a la reivindicación 12 o 18 la cual tiene un insecticida de arilopirrole de la formula VI



(IV)

en el cual Ar es  or  ;

Eduardo Caludo R.

Hal es Cl o Br;

x es un número entero de 1, 2, 3, 4, 5 o 6;

D es H, C1-C6 alquilo opcionalmente sustituido por uno o más halógenos, CN, OH, C1-C4 alcoxi, C1-C4 haloalcoxi, C1-C5 alquiltio, C1-C4 alquilocarboniloxi, fenilocarboniloxi,

halofenilocarboniloxi, fenoxi, halofenoxi, fenilo, halofenilo o C1-C3 grupos de alquilofenilo;

C2-C6 alquenilo, C2-C6 haloalquenilo, CN, C2-C6alquinilo, C2C6 haloalquinilo, di-(C1-C4 alquilo)aminocarbonilo o C3-C6 polimetiloeneiminocarbonilo;

L es H o halógeno;

M y M1 son cada uno independientes de H, halógeno, CN, NO2, C1-C4 alquilo, C1-C4 haloalquilo, C1-C4 haloalquiltio, C1-C4 alquilosulfonilo, C1-C4 haloalquilosulfonilo, C1-C4 alquilocarbonilo, C1-C4 haloalquilocarbonilo, NR35R36 o cuando M y M1 se encuentran unidos a los átomos de carbono adyacentes, entonces pueden tomarse juntos con los átomos de carbono al cual se encuentran unidos para formar un anillo en el cual MM1 representa -OCH2O-, -OCF2O- o -CH=CH-CH=CH;

A' es O o S;

R30, R31 y R32 son cada uno independientes del hidrógeno, halógeno, NO2, CHO o R31 y R32 pueden tomarse juntos con los átomos de carbono al cual e encuentran unidos para formar un anillo en el cual R31R32 representan

Eduardo Calderón

152 X60

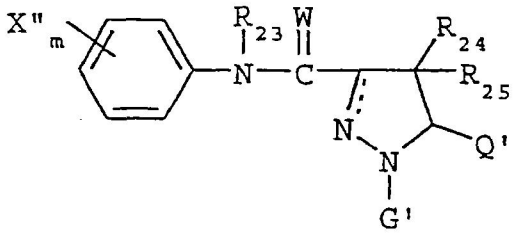
L' L" T V

--- C= C- C= C--- ;

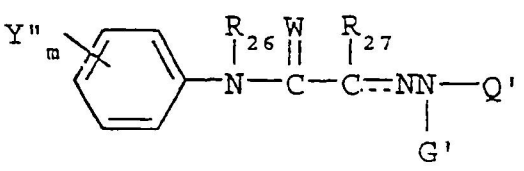
L', L, T y V son cada uno independientes de H, Halógeno, CN o NO2 siempre y cuando que no más de dos L', L, T o V sean NO2; y R35, R36 son cada uno independientes de H o C1-C4 alquilo.

20. El método de acuerdo a la reivindicación 19 el cual tiene un insecticida de arilopirrole de la formula VI en el cual D es H o etoximetilo; Ar es fenilo sustituido con uno o dos halógenos y grupos de halometilo; y x es 1.

21. El método de acuerdo a la reivindicación 12 en cual tiene un compuesto de un canal de neuronas de sodio antagonistas de la formula



(IV)



(V)

Edwardo Calado A

en el cual W es O u S;

X' y Y' son independientes de H; halógeno; CN; SCN; C1-C6 alquilo opcionalmente sustituido con uno o más halógenos, NO2, CN, C1-C4 alcoxi, C1-C4 alquiltio, fenilo, halofenilo, C1-C4 alquilosulfonilo, C1-C4 haloalquilosulfonilo o C1-C4 grupos de alcoxicarbonilo;

C2-C4 alquenilo, C2-C4 haloalquenilo, C2-C4 alquinilo; C2-C4 haloalquinilo; C3-C6 cicloalquilo; C3-C6 halocicloalquilo; fenilo opcionalmente sustituido con uno o mas halógenos, CN, NO2, C1-C4 alquilo, C1-C4 haloalquilo, C1-C4alcoxi, C1-C4 haloalcoxi, C1-C4 alquiltio, C1-C4 alquilosulfonilo o grupos de C1-C4 haloalquilosulfonilo;

C1- C4 alquilocarbonilo; C1-C4 haloalquilocarbonilo; o NR28R29;

m es un número entero de 1, 2, 3, 4, o 5;

G' es fenilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos los cuales pueden ser iguales o diferentes seleccionados de X' ;

un anillo heteroaromatico de 5 miembros que contiene de uno a dos heteroatomos seleccionados de 0 o 1 oxígeno, 0 o 1

Eduardo Caldo

azufre y 0, 1 o 2 átomos de nitrógeno dichos anillo heteroaromatico de 5 miembros el cual se encuentra unido por medio del carbono y este puede ser opcionalmente sustituido con uno o más grupos, los cuales pueden ser iguales o diferentes, seleccionados de X'; o

un anillo heteroaromatico de 6 miembros que contiene de uno a dos heteroatomos seleccionados de 0 o 1 oxígeno, 0 o 1 azufre y 0, 1 o 2 átomos de nitrógeno dichos anillo heteroaromatico de 6 miembros el cual se encuentra unido por medio del carbono y este puede ser opcionalmente sustituido con uno o más grupos, los cuales pueden ser iguales o diferentes, seleccionados de X';

Q es H; C1-C6 alquilo opcionalmente sustituido con uno o más halógenos, CN, C1-C3 alcoxi, C1-C6 alcoxicarbonilo o fenilo opcionalmente sustituido con uno o más halógenos, CN, NO2, C1-C4 alquilo, C1-C4 haloalquilo, C1-C4 alquilosulfonilo o grupos de C1-C4 alquilosulfinilo;

Eduardo Calado

C2- C6 alquenilo; C2-C6 alquinilo; o fenilo opcionalmente sustituido con uno o hasta tres grupos, los cuales pueden ser iguales o diferentes, seleccionados de X' ;

R23, R24, R25, R26, R27, R28 y R29 son cada uno independientes de H o C1-C4 alquilo; y la configuración de la línea de puntos C.-.N representa un enlace doble o un enlace sencillo; o un estereoisómero del mismo.

22. Un método para proteger una planta de infecciones o ataques producidos por insectos, el cual consiste en aplicar al follaje o tallo de dicha planta, una cantidad eficaz de composición sinergética de acuerdo a la reivindicación 1.

23. El método de acuerdo a la reivindicación 19 en la cual la planta es una planta de algodón.

24. El método de acuerdo a la reivindicación 20 en la cual el insecto es un lepidoptera o coleóptero.

Eduardo Calvado R.

156 X64

PA 213208

THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

February 28, 2000

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A FILING DATE UNDER 35 USC 111.

APPLICATION NUMBER: *60/158,202* ✓
FILING DATE: *October 07, 1999*

Q35

By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS

T. Wallace
T. WALLACE
Certifying Officer

A/PROV 157 165

Docket No: 33558-01L
Patent

JC544 U.S. PTO 10/07/99

JC883 U.S. PTO 60/158202 10/07/99

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

PROVISIONAL APPLICATION COVER SHEET

Transmitted herewith for filing under 37 CFR 1.53(c) is the provisional patent application of the following Inventor(s): Michael Frank Treacy, Paul E. Rensner, Raymond Frank Borysewicz;
For: SYNERGISTIC INSECTICIDAL COMPOSITIONS

1. Papers enclosed which are required for filing date under 37 CFR 1.51(c) and 1.53 (c):
   - 17 Pages of specification
   - 15 Pages of claims
   - 1 Page(s) of abstract
   - Sheets of drawing
     - ☐ Formal
     - ☐ Informal

2. Inventor(s) name(s) and address(es) *(or list attorney docket number as alphanumeric identifier)*:

Michael Frank Treacy
53 Sequoia Drive
Newtown, PA 18940

Paul E. Rensner
1267 Woodthrush Court
Yardley, PA 19067

Raymond Frank Borysewicz
12 Albermarle Road
Hamilton Square, NJ 08690

3. Assignment
An assignment of the invention to:
American Cyanamid Company
5 Giralda Farms
Madison, New Jersey 07940-0874

- ☐ was made in the prior application and recorded in PTO on , Reel , Frame .
- ☐ is attached under separate Recordation Form Cover Sheet.
- ☐ will follow.

CERTIFICATION UNDER 37 CFR 1.10

I hereby certify that this paper and the documents referred to as enclosed therein are being deposited with the United States Postal Service on the date written below in an envelope as "Express Mail Post Office to Addressee" Mailing Label Number TB130734340US addressed to the Assistant Commissioner for Patents, Box Provisional Patent Application, Washington, D.C. 20231.

Oct. 7, 1999
Date

Barbara L. Lences

158
166

4. Filing Fee $150.00

5. Method of Payment of Fees:
Charge Deposit Account No. 01-1300 in the amount of **$ 150.00**
A duplicate of this transmittal is attached.

6. Instructions as to Overpayment:
Credit any overpayment to Deposit Account No. 01-1300.

7. Authorization to Charge Additional Fees
☒ The Commissioner is hereby authorized to charge the following additional fees by this paper and during the entire pendency of this application to Deposit Account No. 01-1300:
☒ 37 CFR 1.51(a)(2) and 1.53 (c) filing fees
☒ Surcharge for filing the basic filing fee and/or complete cover sheet on a date later than the filing date of the application.

8. Attorney/Agent Names/Registration Nos.

John W. Hogan, Jr.	Reg. No.	32,703
William H. Calnan	Reg. No.	29,520
Gregory M. Hill	Reg. No.	31369
Charles F. Costello	Reg. No.	27,324
Joseph M. Mazzarese	Reg. No.	32,803
Barbara L. Renda	Reg. No.	27,626
Barbara L. Lences	Reg. No.	41,148

9. Address for correspondences
John W. Hogan, Jr.
American Home Products Corporation
Patent Law Department
One Campus Drive
Parsippany, NJ 07054
Tel. No. (973) 683-2152

10. The invention was made by an agency of the U.S. Government or under a contract with an agency of the U.S. Government.
☒ No
☐ Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract numbers are ____.

Barbara L. Lences

Reg. No. 41,148

American Home Products Corporation
Patent Law Department
One Campus Drive
Parsippany, NJ 07054
Tel. No. (973) 683-2152

33558-01L

SYNERGISTIC INSECTICIDAL COMPOSITIONS

BACKGROUND OF THE INVENTION

Although insecticidal agents and compositions have been developed to control insect pests such as agrohorticultural pests or hygienic pests, and in practice have been used as a single or a mixed agent, economically efficient and ecologically safe insect control compositions are still being sought. Insecticidal compositions which allow for reduced effective dosage rates, increased environmental safety and lower the incidence of insect resistance are highly desirable. The rotational application of insect control agents having different modes of action may be adopted for good pest management practice, however, this approach does not necessarily give satisfactory insect control. Combinations of insect control agents have been studied, however, a high synergistic action has not always been found. Obtaining an insecticidal composition which demonstrates no cross-resistance to existing insecticidal agents, no toxicity problems and little negative impact on the environment is extremely difficult.

Therefore, it is an object of this invention to provide a synergistic insecticidal composition which demonstrates a high controlling effect with concomittant reduced crop production cost and reduced environmental load.

It is another object of this invention to provide methods for synergistic insect control and enhanced crop protection.

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention provides a synergistic insecticidal composition comprising as essential active ingredients a synergistically effective amount of a neuronal sodium channel antagonist and an arylpyrrole insecticide.

The present invention also provides a method for synergistic insect control which comprises contacting said insect with a synergistically effective amount of a combination of a neuronal sodium channel antagonist and an arylpyrrole insecticide.

The present invention further provides a method for the enhanced protection of plants from infestation and attack by insects.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

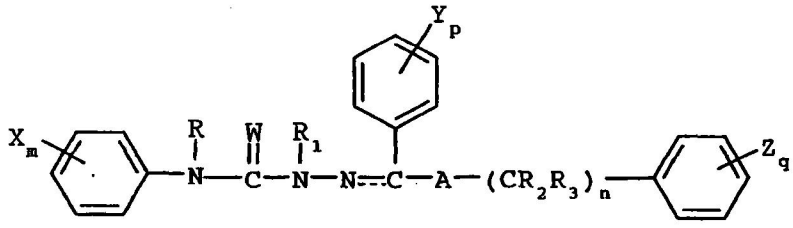
When two or more substances in combination demonstrate unexpectedly high biological activity, for example, insecticidal activity, the resulting phenomenon may be referred to as synergism. The mechanism of synergism is not fully understood, and quite possibly may differ with different combinations. However, the term "synergism" as used in this application designates a cooperative action encountered in a combination of two or more biologically active components in which the combined activity of the two or more components exceeds the sum of the activity of each component alone.

Surprisingly, it has now been found that a composition which comprises a combination of a neuronal sodium channel antagonist and an arylpyrrole insecticide provides superior insect control at lower levels of the combined active agents than may be achieved when the

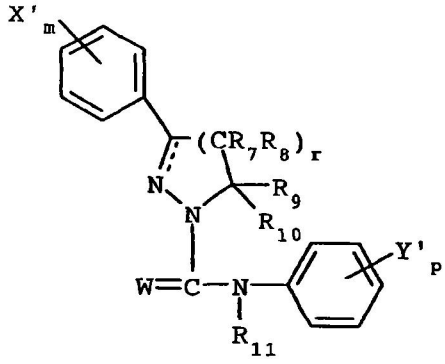
neuronal sodium channel antagonist or the arylpyrrole insecticide is applied alone.

As used in this application, the term neuronal sodium channel antagonist designates a compound which is capable of preventing the ability of a neuron cell to transfer sodium ions across the cell membrane. A neuron cell thus affected is unable to fire, resulting in paralysis, and ultimately mortality, in the target host. Descriptions of neuronal sodium channel antagonists and their mode of action may be found in Pesticide Biochemistry and Physiology, 60: 177-185 or Archives of Insect Biochemistry and Physiology, 37: 91-103, both of which are hereby incorporated by reference.

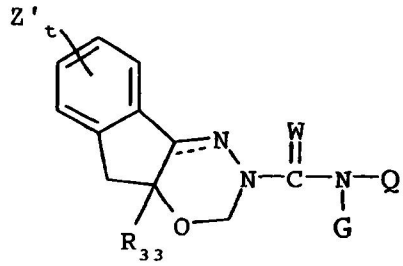
Neuronal sodium channel antagonists include compounds such as those described in U.S. 5,543,573; U.S. 5,708,170; U.S. 5,324,837 and U.S. 5,462,938, among other publications. Exemplary of the neuronal sodium channel antagonist compounds useful in the composition of this invention are those compounds having the structural formula



(I)



(II)



(III)

wherein A is CR_4R_5 or NR_6;

W is O or S;

X, Y, Z, X', Y' and Z' are each independently H; halogen; OH; CN; NO_2; C_1-C_6alkyl optionally substituted with one or more halogen, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, C_3-C_6cycloalkyl, C_2-C_6alkenyloxy or sulfonyloxy groups;

C_1-C_6alkoxy optionally substituted with one or more halogen, C_1-C_3alkoxy or C_3-C_6cycloalkyl groups;

C_1-C_6alkoxycarbonyl, C_3-C_6cycloalkylcarbonyloxy, phenyl optionally substituted with one or more halogen, C_1-C_4alkyl, or C_1-C_4alkoxy groups;

aminocarbonyloxy optionally substituted with one or more C_1-C_3alkyl groups;

C_1-C_6alkoxycarbonyloxy; C_1-C_6alkylsulfonyloxy; C_2-C_6alkenyl; or $NR_{12}R_{13}$;

m, p and q are each independently an integer of 1, 2, 3, 4, or 5;

n is an integer of 0, 1 or 2;

r is an integer of 1 or 2;

t is an integer of 1, 2, 3 or 4;

R, R_1, R_2, R_3, R_4 and R_5 are each independently H or C_1-C_4alkyl;

R_6 is H, C_1-C_6alkyl, C_1-C_6haloalkyl, C_1-C_6alkoxyalkyl, C_1-C_6alkoxy, C_1-C_6haloalkoxy, C_2-C_6alkenyl, C_2-C_6alkynyl, C_1-C_6alkylcarbonyl, C_1-C_6alkoxycarbonyl, C_1-C_6alkylthio, or C_1-C_6haloalkylthio;

R_7 and R_8 are each independently H; halogen; C_1-C_6alkyl; C_1-C_6alkylcarbonyloxy; or phenyl optionally substituted with one or more halogen, CN, NO_2, C_1-C_6alkyl, C_2-C_6haloalkyl, C_1-C_6alkoxy or C_1-C_6haloalkoxy groups;

R_9 and R_{10} are each independently H, or C_1-C_4alkyl;

R_{11} is H, C_1-C_6alkyl, C_1-C_6haloalkyl, C_1-C_4alkylcarbonyl, C_1-C_6alkoxycarbonyl, or C_1-C_6haloalkoxycarbonyl;

R_{12} and R_{13} are each independently H or C_1-C_6alkyl;

G is H; C_1-C_6alkyl optionally substituted with one or more halogen, C_1-C_4alkoxy, C_1-C_6haloalkoxy, CN, $NO_2S(O)_uR_{14}$, COR_{15}, CO_2R_{16}, phenyl or C_3-C_6cycloalkyl groups;

C_1-C_6alkoxy; C_1-C_6haloalkoxy; CN; NO_2; $S(O)_uR_{17}$; COR_{18}; CO_2R_{19}; phenyl optionally substituted with one or more halogen, CN, C_1-C_3haloalkyl, or C_1-C_3haloalkoxy groups;

C_3-C_6cycloalkyl; or phenylthio;

Q is phenyl optionally substituted with one or more halogen, CN, SCN, NO_2, $S(O)_uR_{20}$, C_1-C_4alkyl, C_1-C_4haloalkyl, C_1-C_4alkoxyalkyl, C_1-C_6alkoxy, C_1-C_6haloalkoxy, or $NR_{21}R_{22}$ groups;

u is an integer of 0, 1 or 2;

R_{14}, R_{15}, R_{16}, R_{18}, R_{19}, R_{21} and R_{22} are each independently H or C_1-C_6alkyl;

R_{17} and R_{20} are each independently C_1-C_6alkyl or

C_1-C_6haloalkyl;

R_{33} is CO_2R_{34};

R_{34} is H, C_1-C_6alkyl, C_1-C_6haloalkyl, phenyl or halophenyl; and the dotted line configuration C=N represents a double bond or a single bond (i.e. C-N or C=N); or

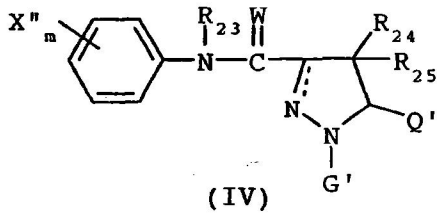
a stereoisomer thereof.

Preferred neuronal sodium channel antagonists suitable for use in the composition of the invention are those compounds of formula I, II or III wherein the dotted line configuration C=N represents a double bond.

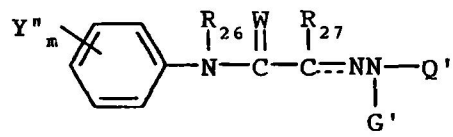
More preferred neuronal sodium channel antagonists suitable for use in the inventive composition are those compounds of formula I or formula III wherein the dotted line configuration represents a double bond.

Particularly preferred neuronal sodium channel antagonists useful in the composition of the invention are those compounds of formula I or formula III wherein W is O; X is trifluoromethoxy and is in the 4-position; Y is trifluoromethyl and is in the 3-position; Z is CN and is in the 4-position; A is CH_2; n is 0; m, p and q are each 1; R and R_1 are each H; Z' is Cl; R_{33} and G are each CO_2CH_3; Q is *p*-(trifluoromethoxy)phenyl; and the dotted line configuration C=N represents a double bond; or a stereoisomer thereof.

Further neuronal sodium channel antagonist compounds include those described in U.S. 5,116,850 and U.S. 5,304,573, among other publications. Exemplary of further neuronal sodium channel antagonist compounds suitable for use in the composition of the invention are those compounds having structural formula



(IV)



(V)

wherein W is O or S;

X′ and Y′ are each independently H; halogen; CN; SCN;

C_1-C_6alkyl optionally substituted with one or more halogen, NO_2, CN, C_1-C_4alkoxy, C_1-C_4alkylthio, phenyl, halophenyl, C_1-C_4alkylsulfonyl, C_1-C_4haloalkylsulfonyl, or C_1-C_4alkoxycarbonyl groups;

C_2-C_4alkenyl; C_2-C_4haloalkenyl; C_2-C_4alkynyl; C_2-C_4haloalkynyl; C_3-C_6cycloalkyl; C_3-C_6halocycloalkyl; phenyl optionally substituted with one or more halogen, CN, NO_2, C_1-C_4alkyl, C_1-C_4haloalkyl, C_1-C_4alkoxy, C_1-C_4haloalkoxy, C_1-C_4alkylthio, C_1-C_4alkylsulfonyl or C_1-C_4haloalkylsulfonyl groups;

C_1-C_4alkylcarbonyl; C_1-C_4haloalkylcarbonyl; or $NR_{28}R_{29}$;

m is an integer of 1, 2, 3, 4 or 5;

G′ is phenyl optionally substituted with one or more groups which may be the same or different selected from X′;

a 5-membered heteroaromatic ring containing one or two heteroatoms selected from 0 or 1 oxygen, 0 or 1 sulfur and 0, 1 or 2 nitrogen atoms said 5-membered heteroaromatic ring being attached via carbon and being optionally substituted with one or more groups which may be the same or different selected from X′; or

a 6-membered heteroaromatic ring containing one or two heteroatoms selected from 0 or 1 oxygen, 0 or 1 sulfur and 0, 1 or 2 nitrogen atoms said 6-membered heteroaromatic ring being attached via carbon and being optionally substituted with one or more groups which may be the same or different selected from X';

Q' is H; C_1-C_6alkyl optionally substituted with one or more halogen, CN, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_6alkoxycarbonyl, or phenyl optionally substituted with one or more halogen, CN, NO_2, C_1-C_4alkyl, C_1-C_4haloalkyl, C_1-C_4alkylsulfonyl or C_1-C_4alkylsulfinyl groups;

C_2-C_6alkenyl; C_2-C_6alkynyl; or phenyl optionally substituted with one to three groups, which may be the same or different, selected from X';

R_{23}, R_{24}, R_{25}, R_{26}, R_{27}, R_{28} and R_{29} are each independently H or C_1-C_4alkyl; and the dotted line configuration C=N represents a double bond or a single bond (i.e. C-N or C=N); or

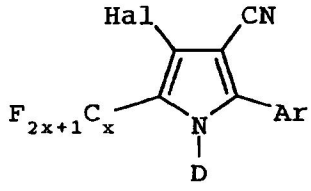
a stereoisomer thereof.

Further preferred neuronal sodium channel antagonist compounds of the invention are those compounds of formula IV or V wherein the dotted line configuration C=N represents a double bond.

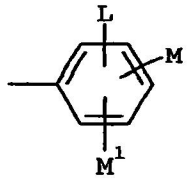
Other preferred neuronal sodium channel antagonist compounds suitable for use in the composition of the invention are those compounds of formula IV or V wherein W is O; X" and Y" are each independently H or C_1-C_6haloalkyl; m is 1; R_{23}, R_{24}, R_{25}, R_{26} and R_{27} are each H; G is phenyl optionally substituted with one or more halogen

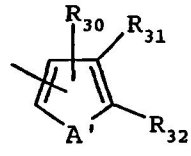
atoms; Q' is halophenyl or C_1-C_4alkyl optionally substituted with one phenyl or halophenyl group; and the dotted line configuration C=N represents a double bond; or a stereoisomer thereof.

Arylpyrrole insecticides include those described in U.S. 5,010,098; U.S. 5,492,925; U.S. 5,484,807 and U.S. 5,284,863, among other publications. Exemplary of the arylpyrrole insecticides suitable for use in the composition of the invention are those arylpyrroles having the structural formula



(VI)

wherein Ar is 

or 

;

Hal is Cl or Br;

x is an integer of 1, 2, 3, 4, 5 or 6;

D is H; C_1-C_6alkyl optionally substituted with one or more halogen, CN, OH, C_1-C_4alkoxy, C_1-C_4haloalkoxy, C_2-C_5alkylthio, C_1-C_4alkylcarbonyloxy, C_1-C_4haloalkylthio, C_2-C_6alkenylcarbonyloxy, phenylcarbonyloxy, halophenylcarbonyloxy, phenoxy, halophenoxy, phenyl , halophenyl or C_1-C_3alkylphenyl groups,

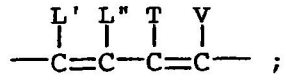
C_2-C_6alkenyl; C_2-C_6haloalkenyl; CN; C_2-C_6alkynyl; C_2-C_6haloalkynyl; di-(C_1-C_4alkyl)aminocarbonyl; or C_3-C_6polymethyleneiminocarbonyl;

L is H or halogen;

M and M^1 are each independently H, halogen, CN, NO_2, C_1-C_4alkyl, C_1-C_4haloalkyl, C_1-C_4alkoxy, C_1-C_4haloalkoxy, C_1-C_4alkylthio, C_1-C_4haloalkylthio, C_1-C_4alkylsufonyl, C_1-C_4haloalkylsulfonyl, C_1-C_4alkylcarbonyl, C_1-C_4haloalkylcarbonyl, $NR_{35}R_{36}$ or when M and M^1 are attached to adjacent carbon atoms, they may be taken together with the carbon atoms to which they are attached to form a ring in which MM^1 represents $-OCH_2O-$, $-OCF_2O-$ or -CH=CH-CH=CH-;

A' is O or S;

R_{30}, R_{31} and R_{32} are each independently hydrogen, halogen, NO_2, CHO or R_{31} and R_{32} may be taken together with the carbon atoms to which they are attached to form a ring in which $R_{31}R_{32}$ represent



L', L", T and V are each independently H, halogen, CN or NO_2 with the proviso that no more than two of L', L", T or V are NO_2; and

R_{35} and R_{36} are each independently H or C_1-C_4alkyl.

Preferred arylpyrroles suitable for use as one essential active ingredient in the composition of the invention are those arylpyrroles of formula VI wherein D is H or ethoxymethyl; Ar is phenyl substituted with one or more halogen or halomethyl groups; and n is 1.

Preferred embodiments of the invention are those having a neuronal sodium channel antagonist compound of

formula I or formula III and an arylpyrrole compound of formula VI as active ingredients.

More preferred embodiments of the invention are those having a formula I or formula III compound wherein W is O; X is trifluoromethoxy and is in the 4-position; Y is trifluoromethyl and is in the 3-position; Z is CN and is in the 4-position; A is CH_3; n is 0; m, p and q are each independently 1; R and R_1 are each independently H; Z' is Cl;, R_{33} and G are each independently CO_2CH_3; Q is *p*-(trifluoromethoxy)phenyl; and the dotted line configuration C=N represents a double bond and a formula VI arylpyrrole wherein D is H or ethoxymethyl; Ar is phenyl substituted with one or more halogen or halomethyl groups; and x is 1.

Particularly preferred embodiments of the invention are those having as the active ingredients a compound of formula I or III wherein W is O; X is trifluoromethoxy and is in the 4-position; Y is trifluoromethyl and is in the 3-position; Z is CN and is in the 4-position; A is CH_3; n is 0; m, p and q are each 1; R and R_1 are each H; Z' is Cl;, R_{33} and G are each CO_2CH_3; and Q is *p*-(trifluoromethoxy)phenyl, and the dotted line configuration C=N represents a double bond and an arylpyrrole of formula VI wherein D is H or ethoxymethyl; Ar is *p*-chlorophenyl or 3,5-dichlorophenyl; and x is 1.

In the specification and claims the term haloalkyl designates an alkyl group C_xH_{2x-1} having 1 to 2x+1 halogen atoms which may be the same or different. Similarly, the terms haloalkenyl, haloalkynyl, haloalkoxy, halophenyl and the like designate mono- to perhalogen substitution wherein the halogens may be the same or different. Halogen designates Cl, Br, I or F.

Each of the compounds of formula I, II, III, IV and V embody assymetric centers which may be represented in the

stereoisomeric R-form or S-form. The present invention also includes the R-form, the S-form or mixtures comprising the R-form and the S-form in any ratio. For compounds of formula III, the S-form is preferred.

Advantageously, the neuronal sodium-channel antagonist compound of formula I, II, III, IV or V or a mixture thereof may be formulated with an arylpyrrole insecticide. Said formulation may then be dispersed in a solid or liquid diluent for application to the insect, its food supply, breeding ground or habitat as a dilute spray or as a solid dust or dust concentrate. Customary formulation adjuvants as well as additional agriculturally acceptable active ingredients may be added and are within the scope of the invention.

The active ingredients of the inventive composition may also be formulated separately as a wettable powder, emulsifiable concentrate, aqueous or liquid flowable, suspension concentrate or any one of the conventional formulations used for insect control agents and tank mixed in the field with water or other inexpensive liquid for application as a liquid spray mixture. The separately formulated compositions may also be applied sequentially.

In actual practice, the composition of the invention is applied to the plant foliage or plant stem or insect habitat as a dilute spray prepared from any of the above-said formulations. In practice it has been found that the active ingredients of the composition of the invention are highly synergistic when present at a ratio of neuronal sodium channel antagonist compound to arylpyrrole insecticide of about 1:10 to 1:50.

The compositions of the invention are superior insecticidal compositions and are especially useful for protecting growing and harvested plants including:

leguminous crops such as soybeans, snap beans, peas, wax beans and the like as well as cotton, forage crops, cole crops, leafy vegetables, tobacco, hops, tomatoes, potatoes, flowering ornamentals such as chrysanthemums, vine crops such as grapes, squash, pumpkin or melon and fruit trees such as cherry, peach, apple or citrus, from the ravages of insects.

The synergistic insecticidal composition of the invention is found to be highly active against a wide variety of lepidopteran and coleopteran insects such as *Helicoverpa zea* (cotton bollworm), *Heliothis virescens* (tobacco budworm), *Leptinotarsa decemlineata*(Colorado potato beetle), *Diabrotica spp.* (corn rootworm) and the like.

Further, the composition of the invention may be useful in the prevention and control of public health pests such as houseflies, mosquitoes, cockroaches, ants, termites or the like.

These and other advantages of the invention may become more apparent from the examples set forth herein below. These examples are provided merely as illustrations of the invention and are not intended to be construed as a limitation thereof.

EXAMPLE 1

Evaluation of the Synergistic Insecticidal Effect Of A Combination Of A Neuronal Sodium Channel Antagonist Plus An Arylpyrrole Insecticide

In this evaluation, the *Heliothis zea* (cotton bollworm), *Heliothis virescens* (tobacco budworm) and pyrethroid-resistant *Heliothis virescens* larvae used are obtained from laboratory colonies. Pyrethroid-resistant *H. virescens* are derived from the PEG-strain [Campannola & Plapp, Proceedings of Beltwide Cotton Conference (1988)].

Cotton leaves are immersed in 1:1 v/v, acetone/water solutions of test compound, or solutions of a combination of test compounds for a period of about 3 seconds. Following immersion, leaves are allowed to air-dry for 2-3 hours. Plastic bioassay trays containing multiple open-faced wells (4.0 x 4.0 x 2.5 cm) are used as the test arenas. Cut portions of a treated leaf, a moistened cotton dental wick and a single third-instar larva are placed into each well, covered with an adhesive vented clear plastic sheet and held under constant fluorescent light at about 27°C for a predetermined period of time. Larval mortality/morbidity is evaluated at 5 days after treatment. All treatments are replicated 4-5 fold in a randomized complete block design with 16-32 larvae per treatment. A log-probit analysis is applied to all data obtained. The results are summarized in Tables I, II and III hereinbelow.

Table I

Evaluation of the Synergistic Control of Cotton Bollworm

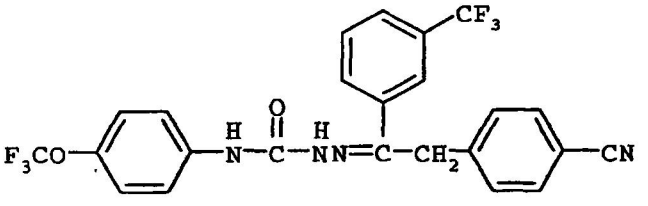
Treatment	Dose (ppm)	% Larval Mortaliity	Toxicity Ratio [3,4]
A[1]	0.816	0	-
B[2]	0.0816	9	-
A + B	0.816 + 0.0816	50	5.6
A	1.0	9.4	-
B	0.1	19.8	-
A + B	1.0 + 0.1	62.5	2.1

[1]A = formula VIa arylpyrrole

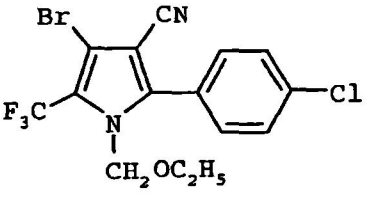
[2]B = formula Ia neuronal sodium channel antagonist

[3]Toxicity Ratio = $\frac{\text{\% mortality (A + B)}}{\text{\% mortality A + \% mortality B}}$

[4]Toxicity Ratio > 1 = synergistic



(Ia)



(VIa)

Table II

Evaluation of the Synergistic Control of Tobacco Budworm

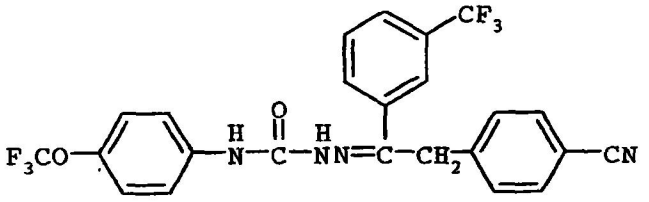
Treatment	Dose (ppm)	% Larval Mortaliity	Toxicity Ratio [3,4]
A[1]	0.974	3	-
B[2]	0.0974	25	-
A + B	0.974 + 0.0974	50	1.8
A	1.0	10	-
B	0.1	30	-
A + B	1.0 + 0.1	51.3	1.28

[1]A = formula VIa arylpyrrole

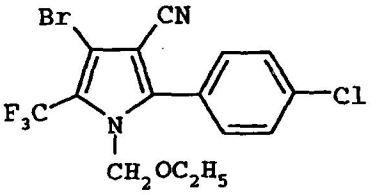
[2]B = formula Ia neuronal sodium channel antagonist

[3]Toxicity Ratio = $\frac{\text{\% mortality (A + B)}}{\text{\% mortality A + \% mortality B}}$

[4]Toxicity Ratio > 1 = synergistic



(Ia)



(VIa)

33558-01L

Table III

Evaluation of the Synergistic Control of Pyrethroid-Resistant Tobacco Budworm

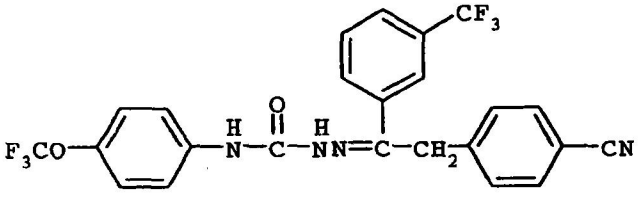
Treatment	Dose (ppm)	% Larval Mortaliity	Toxicity Ratio [3,4]
A[1]	0.997	0	-
B[2]	0.0997	29	-
A + B	0.997 + 0.0997	50	1.7
A	2.093	7	-
B	0.0419	8	-
A + B	2.093 + 0.0419	50	3.3
A	1.0	6.2	-
B	0.1	25.0	-
A + B	1.0 + 0.1	56.3	1.8
A	3.0	34.4	-
B	0.06	14.1	-
A + B	3.0 + 0.06	81.2	1.67

[1]A = formula VIa arylpyrrole

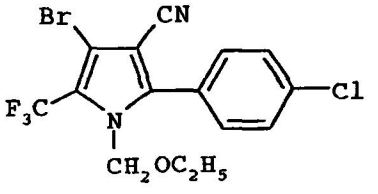
[2]B = formula Ia neuronal sodium channel antagonist

[3]Toxicity Ratio = $\frac{\text{\% mortality (A + B)}}{\text{\% mortality A + \% mortality B}}$

[4]Toxicity Ratio > 1 = synergistic



(Ia)



(VIa)

33558L

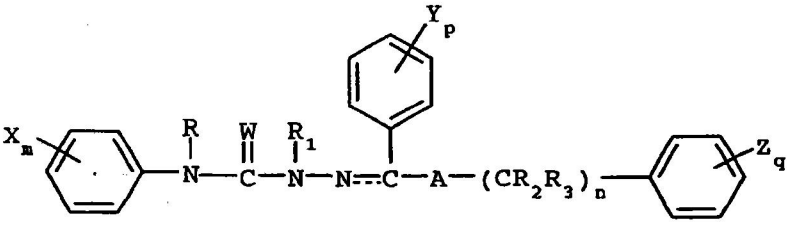
WHAT IS CLAIMED IS:

1. A synergistic insecticidal composition comprising a synergistically effective amount of a neuronal sodium channel antagonist and an arylpyrrole insecticide.

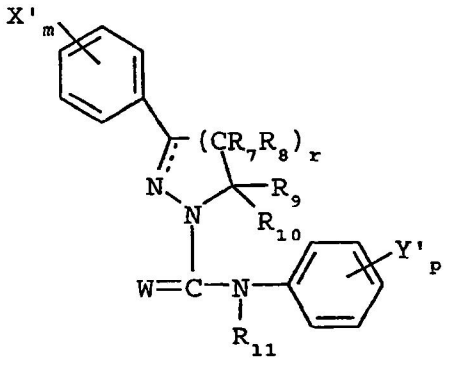
2. The composition according to claim 1 wherein the ratio of the neuronal sodium channel antagonist to the arylpyrrole insecticide is about 1:10 to 1:50.

3. The composition according to claim 2 wherein said neuronal sodium channel antagonist and said arylpyrrole insecticide are dispersed in an inert solid or liquid diluent.

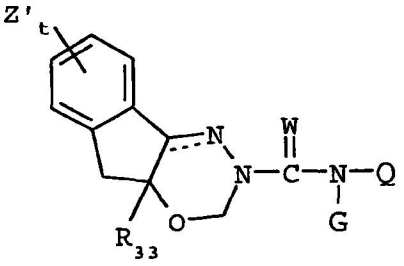
4. The composition according to claim 1 having a neuronal sodium channel antagonist compound of formula



(I)



(II)



(III)

wherein A is CR_4R_5 or NR_6;

W is O or S;

X, Y, Z, X′, Y′ and Z′ are each independently H; halogen; OH; CN; NO_2; C_1-C_6alkyl optionally substituted with one or more halogen, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, C_3-C_6cycloalkyl, C_2-C_6alkenyloxy or sulfonyloxy groups; C_1-C_6alkoxy optionally substituted with one or more halogen, C_1-C_3alkoxy or C_3-C_6cycloalkyl groups; C_1-C_6alkoxycarbonyl, C_3-C_6cycloalkylcarbonyloxy, phenyl optionally substituted with one or more halogen, C_1-C_4alkyl, or C_1-C_4alkoxy groups; aminocarbonyloxy optionally substituted with one or more C_1-C_3alkyl groups; C_1-C_6alkoxycarbonyloxy; C_1-C_6alkylsulfonyloxy; C_2-C_6alkenyl; or $NR_{12}R_{13}$;

m, p and q are each independently an integer of 1, 2, 3, 4, or 5;

n is an integer of 0, 1 or 2;

r is an integer of 1 or 2;

t is an integer of 1, 2, 3 or 4;

R, R_1, R_2, R_3, R_4 and R_5 are each independently H or C_1-C_4alkyl;

R_6 is H, C_1-C_6alkyl, C_1-C_6haloalkyl, C_1-C_6alkoxyalkyl, C_1-C_6alkoxy, C_1-C_6haloalkoxy, C_2-C_6alkenyl, C_2-C_6alkynyl, C_1-C_6alkylcarbonyl, C_1-C_6alkoxy-carbonyl, C_1-C_6alkylthio, or C_1-C_6haloalkylthio;

R_7 and R_8 are each independently H; halogen; C_1-C_6alkyl; C_1-C_6alkylcarbonyloxy; or phenyl optionally substituted with one or more halogen, CN, NO_2, C_1-C_6alkyl, C_2-C_6haloalkyl, C_1-C_6alkoxy or C_1-C_6haloalkoxy groups;

R_9 and R_{10} are each independently H, or C_1-C_4alkyl;

R_{11} is H, C_1-C_6alkyl, C_1-C_6haloalkyl, C_1-C_4alkylcarbonyl, C_1-C_6alkoxycarbonyl, or C_1-C_6haloalkoxycarbonyl;

R_{12} and R_{13} are each independently H or C_1-C_6alkyl;

G is H; C_1-C_6alkyl optionally substituted with one or more halogen, C_1-C_4alkoxy, C_1-C_6haloalkoxy, CN, $NO_2S(O)_uR_{14}$, COR_{15}, CO_2R_{16}, phenyl or C_3-C_6cycloalkyl groups;

C_1-C_6alkoxy; C_1-C_6haloalkoxy; CN; NO_2; $S(O)_uR_{17}$; COR_{18}; CO_2R_{19}; phenyl optionally substituted with one or more halogen, CN, C_1-C_3haloalkyl, or C_1-C_3haloalkoxy groups;

C_3-C_6cycloalkyl; or phenylthio;

Q is phenyl optionally substituted with one or more halogen, CN, SCN, NO_2, $S(O)_uR_{20}$, C_1-C_4alkyl, C_1-C_4haloalkyl, C_1-C_4alkoxyalkyl, C_1-C_6alkoxy, C_1-C_6haloalkoxy, or $NR_{21}R_{22}$ groups;

u is an integer of 0, 1 or 2;

R_{14}, R_{15}, R_{16}, R_{18}, R_{19}, R_{21} and R_{22} are each independently H or C_1-C_6alkyl;

R_{17} and R_{20} are each independently C_1-C_6alkyl or C_1-C_6haloalkyl;

R_{33} is CO_2R_{34};

R_{34} is H, C_1-C_6alkyl, C_1-C_6haloalkyl, phenyl or halophenyl; and the dotted line configuration C--N represents a double bond or a single bond; or a stereoisomer thereof.

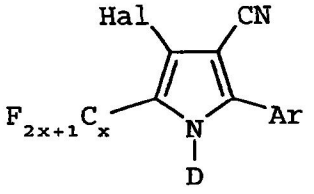
5. The composition according to claim 4 having a compound of formula I or formula III.

6. The composition according to claim 5 having a compound of formula I or formula III wherein the dotted line configuration C--N represents a double bond.

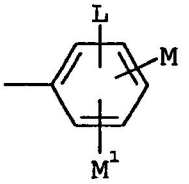
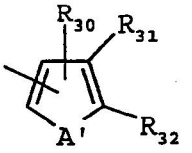
7. The composition according to claim 6 wherein the formula III compound is in the S-form.

8. The composition according to claim 7 wherein W is O; X is trifluoromethoxy and is in the 4-position; Y is trifluoromethyl and is in the 3-position; Z is CN and is in the 4-position; A is CH_2; n is 0; m, p and q are each independently 1; R and R_1 are each independently H; Z' is Cl; R_{33} and G are each independently CO_2CH_3; and Q is *p*-(trifluoromethoxy)phenyl.

9. The composition according to claim 1 or 8 having an arylpyrrole insecticide of formula VI



(VI)

wherein Ar is  or  ;

Hal is Cl or Br;

x is an integer of 1, 2, 3, 4, 5 or 6;

D is H, C_1-C_6alkyl optionally substituted with one or more halogen, CN, OH, C_1-C_4alkoxy, C_1-C_4haloalkoxy, C_1-C_5alkylthio, C_1-C_4alkylcarbonyloxy, C_1-C_4haloalkylthio, C_2-C_6alkenylcarbonyloxy, phenylcarbonyloxy, halophenylcarbonyloxy, phenoxy, halophenoxy, phenyl , halophenyl or C_1-C_3alkylphenyl groups, C_2-C_6alkenyl, C_2-C_6haloalkenyl, CN, C_2-C_6alkynyl, C_2-C_6haloalkynyl, di-(C_1-C_4alkyl)aminocarbonyl or C_3-C_6polymethyleneiminocarbonyl;

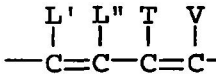
L is H or halogen;

M and M^1 are each independently H, halogen, CN, NO_2, C_1-C_4alkyl, C_1-C_4haloalkyl, C_1-C_4alkoxy, C_1-C_4haloalkoxy, C_1-C_4alkylthio, C_1-C_4haloalkylthio, C_1-C_4alkylsufonyl, C_1-C_4haloalkylsulfonyl, C_1-C_4alkylcarbonyl, C_1-C_4haloalkylcarbonyl, $NR_{35}R_{36}$ or when M and M^1 are attached to adjacent carbon atoms, they may be taken together with the

carbon atoms to which they are attached to form a ring in which MM^1 represents $-OCH_2O-$, $-OCF_2O-$ or $-CH=CH-CH=CH-$;

A' is O or S;

R_{30}, R_{31} and R_{32} are each independently hydrogen, halogen, NO_2, CHO or R_{31} and R_{32} may be taken together with the carbon atoms to which they are attached to form a ring in which $R_{31}R_{32}$ represent



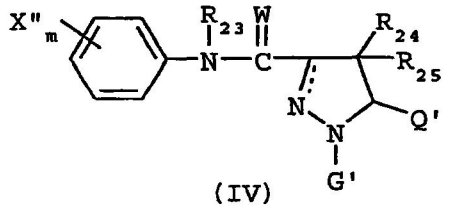
;

L', L", T and V are each independently H, halogen, CN or NO_2 with the proviso that no more than two of L', L", T or V are NO_2; and

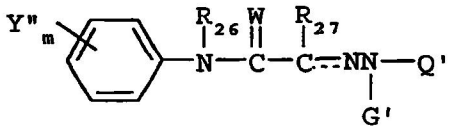
R_{35} and R_{36} are each independently H or C_1-C_4alkyl.

10. The composition according to claim 9 having an arylpyrrole insecticide of formula VI wherein D is H or ethoxymethyl; Ar is phenyl substituted with one or two halogen or halomethyl groups; and x is 1.

11. The composition according to claim 1 having a neuronal sodium channel antagonist compound of formula



(IV)



(V)

wherein W is O or S;

X' and Y' are each independently H; halogen; CN; SCN; C_1-C_6alkyl optionally substituted with one or more halogen, NO_2, CN, C_1-C_4alkoxy, C_1-C_4alkylthio, phenyl, halophenyl, C_1-C_4alkylsulfonyl, C_1-C_4haloalkylsulfonyl, or C_1-C_4alkoxycarbonyl groups; C_2-C_4alkenyl; C_2-C_4haloalkenyl; C_2-C_4alkynyl; C_2-C_4haloalkynyl; C_3-C_6cycloalkyl; C_3-C_6halocycloalkyl; phenyl optionally substituted with one or more halogen, CN, NO_2, C_1-C_4alkyl, C_1-C_4haloalkyl, C_1-C_4alkoxy, C_1-C_4haloalkoxy, C_1-C_4alkylthio, C_1-C_4alkylsulfonyl or C_1-C_4haloalkylsulfonyl groups; C_1-C_4alkylcarbonyl; C_1-C_4haloalkylcarbonyl; or $NR_{28}R_{29}$;

m is an integer of 1, 2, 3, 4 or 5;

G' is phenyl optionally substituted with one or more groups which may be the same or different selected from X';

a 5-membered heteroaromatic ring containing one or two heteroatoms selected from 0 or 1 oxygen, 0 or 1 sulfur and 0, 1 or 2 nitrogen atoms said 5-membered heteroaromatic ring being attached via carbon and being optionally substituted with one or more groups which may be the same or different selected from X'; or

a 6-membered heteroaromatic ring containing one or two heteroatoms selected from 0 or 1 oxygen, 0 or 1 sulfur and 0, 1 or 2 nitrogen atoms said 6-membered heteroaromatic ring being attached via carbon and being optionally substituted

with one or more groups which may be the same or different selected from X' ;

Q' is H; C_1-C_6alkyl optionally substituted with one or more halogen, CN, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_6alkoxycarbonyl, or phenyl optionally substituted with one or more halogen, CN, NO_2, C_1-C_4alkyl, C_1-C_4haloalkyl, C_1-C_4alkylsulfonyl or C_1-C_4alkylsulfinyl groups;

C_2-C_6alkenyl; C_2-C_6alkynyl; or phenyl optionally substituted with one to three groups, which may be the same or different, selected from X' ;

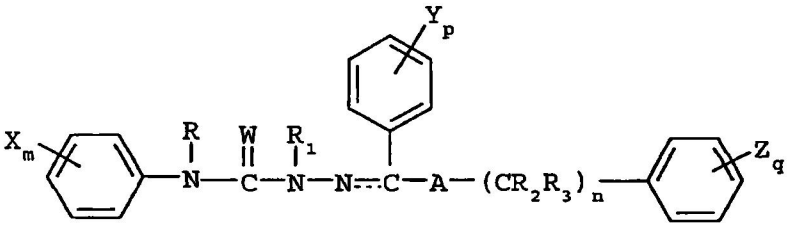
R_{23}, R_{24}, R_{25}, R_{26}, R_{27}, R_{28} and R_{29} are each independently H or C_1-C_4alkyl; and the dotted line configuration C--N represents a double bond or a single bond; or

a stereoisomer thereof.

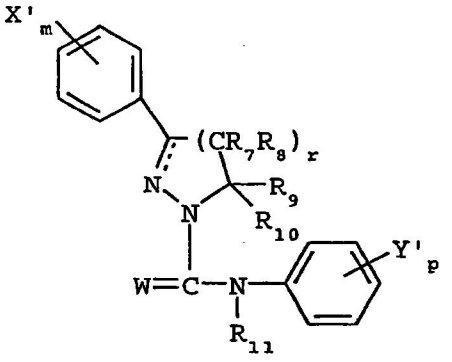
12. A method for synergistic insect control which comprises contacting said insect with a synergistically effective amount of a combination of a neuronal sodium channel antagonist and an arylpyrrole insecticide.

13. The method according to claim 12 wherein the neuronal sodium channel antagonist is present in a ratio to the arylpyrrole insecticide of about 1:10 to 1:50.

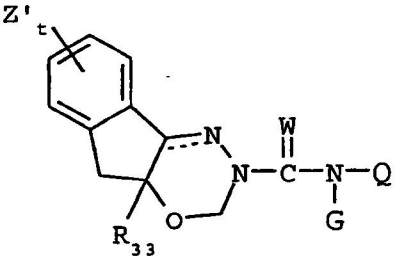
14. The method according to claim 12 having a neuronal sodium channel antagonist compound of formula



(I)



(II)



(III)

wherein A is CR_4R_5 or NR_6;

W is O or S;

X, Y, Z, X', Y' and Z' are each independently H; halogen; OH; CN; NO_2; C_1-C_6alkyl optionally substituted with one or more halogen, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, C_3-C_6cycloalkyl, C_2-C_6alkenyloxy or sulfonyloxy groups; C_1-C_6alkoxy optionally substituted with one or more halogen, C_1-C_3alkoxy or C_3-C_6cycloalkyl groups; C_1-C_6alkoxycarbonyl, C_3-C_6cycloalkylcarbonyloxy, phenyl optionally substituted with one or more halogen, C_1-C_4alkyl, or C_1-C_4alkoxy groups;

aminocarbonyloxy optionally substituted with one or more C_1-C_3alkyl groups; C_1-C_6alkoxycarbonyloxy; C_1-C_6alkylsulfonyloxy; C_2-C_6alkenyl; or $NR_{12}R_{13}$;

m, p and q are each independently an integer of 1, 2, 3, 4, or 5;

n is an integer of 0, 1 or 2;

r is an integer of 1 or 2;

t is an integer of 1, 2, 3 or 4;

R, R_1, R_2, R_3, R_4 and R_5 are each independently H or C_1-C_4alkyl;

R_6 is H, C_1-C_6alkyl, C_1-C_6haloalkyl, C_1-C_6alkoxyalkyl, C_1-C_6alkoxy, C_1-C_6haloalkoxy, C_2-C_6alkenyl, C_2-C_6alkynyl, C_1-C_6alkylcarbonyl, C_1-C_6alkoxy-carbonyl, C_1-C_6alkylthio, or C_1-C_6haloalkylthio;

R_7 and R_8 are each independently H; halogen; C_1-C_6alkyl; C_1-C_6alkylcarbonyloxy; or phenyl optionally substituted with one or more halogen, CN, NO_2, C_1-C_6alkyl, C_2-C_6haloalkyl, C_1-C_6alkoxy or C_1-C_6haloalkoxy groups;

R_9 and R_{10} are each independently H, or C_1-C_4alkyl;

R_{11} is H, C_1-C_6alkyl, C_1-C_6haloalkyl, C_1-C_4alkylcarbonyl, C_1-C_6alkoxycarbonyl, or C_1-C_6haloalkoxycarbonyl;

R_{12} and R_{13} are each independently H or C_1-C_6alkyl;

G is H; C_1-C_6alkyl optionally substituted with one or more halogen, C_1-C_4alkoxy, C_1-C_6haloalkoxy, CN, $NO_2S(O)_uR_{14}$, COR_{15}, CO_2R_{16}, phenyl or C_3-C_6cycloalkyl groups;

C_1-C_6alkoxy; C_1-C_6haloalkoxy; CN; NO_2; $S(O)_uR_{17}$; COR_{18}; CO_2R_{19}; phenyl optionally substituted with one or more halogen, CN, C_1-C_3haloalkyl, or C_1-C_3haloalkoxy groups;

C_3-C_6cycloalkyl; or phenylthio;

Q is phenyl optionally substituted with one or more halogen, CN, SCN, NO_2, $S(O)_uR_{20}$, C_1-C_4alkyl, C_1-C_4haloalkyl, C_1-C_4alkoxyalkyl, C_1-C_6alkoxy, C_1-C_6haloalkoxy, or $NR_{21}R_{22}$ groups;

u is an integer of 0, 1 or 2;

R_{14}, R_{15}, R_{16}, R_{18}, R_{19}, R_{21} and R_{22} are each independently H or C_1-C_6alkyl;

R_{17} and R_{20} are each independently C_1-C_6alkyl or C_1-C_6haloalkyl;

R_{33} is CO_2R_{34};

R_{34} is H, C_1-C_6alkyl, C_1-C_6haloalkyl, phenyl or halophenyl; and the dotted line configuration C--N represents a double bond or a single bond; or a stereoisomer thereof.

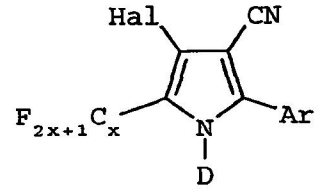
15. The method according to claim 14 having a compound of formula I or formula III.

16. The method according to claim 15 having a compound of formula I or formula III wherein the dotted line configuration C--N represents a double bond.

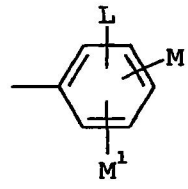
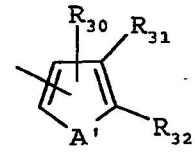
17. The method according to claim 16 wherein the formula III compound is in the S-form.

18. The method according to claim 17 wherein W is O; X is trifluoromethoxy and is in the 4-position; Y is trifluoromethyl and is in the 3-position; Z is CN and is in the 4-position; A is CH_2; n is 0; m, p and q are each independently 1; R and R_1 are each independently H; Z′ is Cl; R_{33} and G are each independently CO_2CH_3; and Q is *p*-(trifluoromethoxy)phenyl.

19. The method according to claim 12 or 18 having an arylpyrrole insecticide of formula VI



(VI)

wherein Ar is  or  ;

Hal is Cl or Br;

x is an integer of 1, 2, 3, 4, 5 or 6;

D is H, C_1-C_6alkyl optionally substituted with one or more halogen, CN, OH, C_1-C_4alkoxy, C_1-C_4haloalkoxy, C_1-C_5alkylthio, C_1-C_4alkylcarbonyloxy, C_1-C_4haloalkylthio, C_2-C_6alkenylcarbonyloxy, phenylcarbonyloxy, halophenylcarbonyloxy, phenoxy, halophenoxy, phenyl , halophenyl or C_1-C_3alkylphenyl groups, C_2-C_6alkenyl, C_2-C_6haloalkenyl, CN, C_2-C_6alkynyl, C_2-C_6haloalkynyl, di-(C_1-C_4alkyl)aminocarbonyl or C_3-C_6polymethyleneiminocarbonyl;

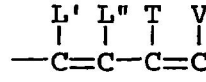
L is H or halogen;

M and M^1 are each independently H, halogen, CN, NO_2, C_1-C_4alkyl, C_1-C_4haloalkyl, C_1-C_4alkoxy, C_1-C_4haloalkoxy, C_1-C_4alkylthio, C_1-C_4haloalkylthio, C_1-C_4alkylsufonyl, C_1-C_4haloalkylsulfonyl, C_1-

C_4alkylcarbonyl, C_1-C_4haloalkylcarbonyl, $NR_{35}R_{36}$ or when M and M^1 are attached to adjacent carbon atoms, they may be taken together with the carbon atoms to which they are attached to form a ring in which MM^1 represents $-OCH_2O-$, $-OCF_2O-$ or $-CH=CH-CH=CH-$;

A' is O or S;

R_{30}, R_{31} and R_{32} are each independently hydrogen, halogen, NO_2, CHO or R_{31} and R_{32} may be taken together with the carbon atoms to which they are attached to form a ring in which $R_{31}R_{32}$ represent



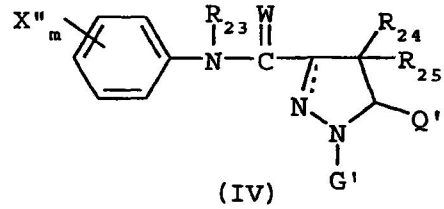
;

L', L", T and V are each independently H, halogen, CN or NO_2 with the proviso that no more than two of L', L", T or V are NO_2; and

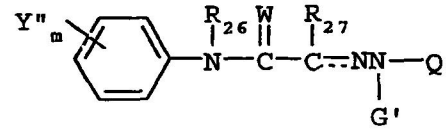
R_{35} and R_{36} are each independently H or C_1-C_4alkyl.

20. The method according to claim 19 having an arylpyrrole insecticide of formula VI wherein D is H or ethoxymethyl; Ar is phenyl substituted with one or two halogen or halomethyl groups; and x is 1.

21. The method according to claim 12 having a neuronal sodium channel antagonist compound of formula



(IV)



(V)

wherein W is O or S;

X' and Y' are each independently H; halogen; CN; SCN; C_1-C_6alkyl optionally substituted with one or more halogen, NO_2, CN, C_1-C_4alkoxy, C_1-C_4alkylthio, phenyl, halophenyl, C_1-C_4alkylsulfonyl, C_1-C_4haloalkylsulfonyl, or C_1-C_4alkoxycarbonyl groups; C_2-C_4alkenyl; C_2-C_4haloalkenyl; C_2-C_4alkynyl; C_2-C_4haloalkynyl; C_3-C_6cycloalkyl; C_3-C_6halocycloalkyl; phenyl optionally substituted with one or more halogen, CN, NO_2, C_1-C_4alkyl, C_1-C_4haloalkyl, C_1-C_4alkoxy, C_1-C_4haloalkoxy, C_1-C_4alkylthio, C_1-C_4alkylsulfonyl or C_1-C_4haloalkylsulfonyl groups; C_1-C_4alkylcarbonyl; C_1-C_4haloalkylcarbonyl; or $NR_{28}R_{29}$;

m is an integer of 1, 2, 3, 4 or 5;

G' is phenyl optionally substituted with one or more groups which may be the same or different selected from X' ; a 5-membered heteroaromatic ring containing one or two heteroatoms selected from 0 or 1 oxygen, 0 or 1 sulfur and 0, 1 or 2 nitrogen atoms said 5-membered heteroaromatic ring being attached via carbon and being optionally substituted with one or more groups which may be the same or different selected from X' ; or a 6-membered heteroaromatic ring containing one or two heteroatoms selected from 0 or 1 oxygen, 0 or 1 sulfur and 0, 1 or 2 nitrogen atoms said 6-membered heteroaromatic ring being attached via

carbon and being optionally substituted with one or more groups which may be the same or different selected from X˝ ;

Q′ is H; C_1-C_6alkyl optionally substituted with one or more halogen, CN, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_6alkoxycarbonyl, or phenyl optionally substituted with one or more halogen, CN, NO_2, C_1-C_4alkyl, C_1-C_4haloalkyl, C_1-C_4alkylsulfonyl or C_1-C_4alkylsulfinyl groups;

C_2-C_6alkenyl; C_2-C_6alkynyl; or phenyl optionally substituted with one to three groups, which may be the same or different, selected from X˝ ;

R_{23}, R_{24}, R_{25}, R_{26}, R_{27}, R_{28} and R_{29} are each independently H or C_1-C_4alkyl; and the dotted line configuration C⎓N represents a double bond or a single bond; or

a stereoisomer thereof.

22. A method for protecting a plant from infestation and attack by insects which comprises applying to the foliage or stem of said plant a synergistically effective amount of a composition according to claim 1.

23. The method according to claim 19 wherein the plant is cotton.

24. The method according to claim 20 wherein the insect is *lepidoptera* or *coleoptera*.

SYNERGISTIC INSECTICIDAL COMPOSITIONS

ABSTRACT OF THE INVENTION

The present invention provides a synergistic insecticidal composition comprising as essential active ingredients a neuronal sodium channel antagonist and an arylpyrrole insecticide.

Also provided are methods for synergistic insect control and crop protection.