



CAS 6720/E

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>A 01</u>
SUBCLASE <u>N</u>

378516

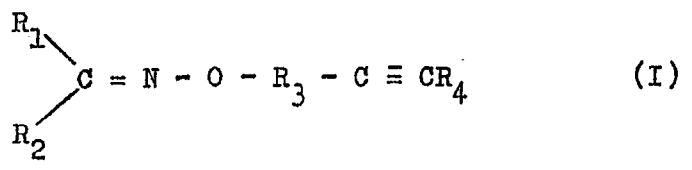
P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE INSECTICIDAS Y/O
ACARICIDAS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME
residente en BASILEA (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere al empleo de los éteres
oxímicos de la fórmula



5.

en la que

- R₁ significa un radical aromático, insustituido o sustituido,
- R₂ significa hidrógeno, el grupo ciano o un radical alquílico de C₁-C₄,
- R₃ significa un radical alquilénico de cadena lí-

10.

378516



neal y

R_4 significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, en calidad de suplemento de acción sinérgica para materias de acción insecticida y/o acaricida.

5. En concepto de radical aromático para R_1 entra en cuenta preferentemente el anillo fenílico o naftílico.
- Los substituyentes en los radicales aromáticos pueden ser de primer orden o de segundo orden. Por substituyentes de primer orden se entienden los donadores de electrones reforzadores de la basicidad. Entre ellos se cuentan los grupos siguientes: átomos de halógeno, como flúor, cloro, bromo o yodo; grupos de alquilo, alquenilo, alquinilo, mono- y di-halogenalquilo, alcoxilo, quenoxilo, alquinoxilo, alcoxialquenilo y alquiltio con 1 a 4 átomos de carbono, ramificados o no ramificados y que presentan 1 a 2 átomos de carbono; un grupo de dióxido de metileno o un grupo amínico primario, secundario y en particular terciario, en el que los substituyentes preferidos son grupos de alquilo y de alcanol; y grupos de hidroxilo y mercapto.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- Por substituyentes de segundo orden se entienden los aceptores de electrones acidificantes. Entre ellos se cuentan los grupos siguientes: grupos nitroso, nitro y ciano; grupos de trihalogenalquilo, en los que el halógeno está representado preferentemente por flúor y/o cloro; grupos de alquilsulfinilo inferior y grupos de alquilsulfonilo inferior, cuyo radical alquílico está ramificado o sin ramificar y presenta preferentemente 1 a 4 átomos de carbono. Los radicales alquílicos de C_1 a C_4 que representan a R_2

378516



- pueden ser de cadena ramificada o lineal y estar substituidos o insubstituidos. En calidad de substituyentes entran en cuenta, entre otros, los átomos de halógeno (como flúor, cloro, bromo o yodo), los grupos de NC y los grupos de O₂N.
5. Grupos alquílicos de esta índole son, por ejemplo: metilo, etilo, trifluorometilo, propilo, isopropilo, butilo normal, isobutilo, butilo secundario y butilo terciario. Los radicales alquílicos de cadena lineal que entran en consideración para R₃ presentan de 1 a 4 átomos de carbono y pueden estar insubstituidos o substituidos.
- 10.

En calidad de substituyentes están indicados, entre otros, los mismos grupos que para los radicales alquílicos de C₁-C₄ que representan a R₂. Para R₄ entran en cuenta como átomos de halógeno flúor, cloro, bromo y/o yodo.

15. Materias de acción insecticida y/o acaricida son, por ejemplo, los compuestos siguientes:

DERIVADOS DE ACIDO FOSFORICO

- el anhídrido de ácido bis-o.o-dietilfosfórico (TEPP)
- el ditiopirofosfato de O.O.O.O-tetrapropilo
20. el fosfonato de dimetil(2.2.2-tricloro-1-hidroxietilo) (TRICHRORFON)
- el fosfato de 1.2-dibromo-2,2-dicloroetildimetilo (NALED)
- el fosfato de 2.2-diclorovinildimetilo (DICHLORFOS)
25. el fosfato de 2-metoxicarbamil-1-metilvinildimetilo (MEVINPHOS)
- el fosfato de dimetil-1-metil-2-(metilcarbamoil)vinilo cis (MONOCROTOSFOS)
- la 3-(dimetoxiposfiniloxi)-N-metil-N-metoxi-cis-

378516



- crotonamida
- la 3-(dimetoxifosfiniloxi)-N,N-dimetil-cis-crotonamida
(DICROTOPHOS)
- el fosfato de 2-cloro-2-dietilcarbamoil-1-metilvinil-
5. -dimetilo (PHOSPHAMIDON)
- el tiofosfato de O.O-dietil-O (o S)-2-(etiltio)-etilo
(DEMETON)
- el ditionfosfato de S-etiltioetil-O.O-dimetilo
(THIOMETON)
10. el ditionfosfato de O.O-dietil-S-etilmercaptometilo
(PHORATE)
- el ditionfosfato de O.O-dietil-S-2-[etiltio)etilo]
DISUFOTON)
- el tiofosfato de O.O-dimetil-S-2-(etilsulfinil)etilo
15. (OXYDEMETONMETHYL)
- el ditionfosfato de O.O-dimetil-S-(1.2-dicaretoxietilo)
(MALATHION)
- el bis-[ditionfosfato] de (O.O.O.O-tetraetil-S.S'-me-
tileno (ETHION)
20. el ditionfosfato de O-etil-S.S-dipropilo
- el ditionfosfato de O.O-dimetil-S-(N-metil-N-formilcar-
bamoilmetilo) (FORMOTION)
- el ditionfosfato de O.O-dimetil-S-(N-metilcarbamoilme-
tilo) (DIMETHAT)
25. el ditionfosfato de O.O-dimetil-S-(N-etilcarbamoilmetilo)
(ETHOAT METHYL)
- el ditionfosfato de O.O-dietil-S-(N-isopropilcarbamoil-
-metilo) (PROTHOAT)
- el fosfato de S-N-(1-ciano-1-metiletil)carbamoilmetil-

378516



- dietiltiol (CYANTHOAT)
el ditiofosfato de S-(2-acetamidoetil)-O,O-dimetilo
la triamida de ácido hexametilfosfórico (HEMPA)
el tiofosfato de O,O-dimetil-O-p-nitrofenilo
5. (PARATHION-METHYL)
el tiofosfato de O,O-dietil-O-p-nitrofenilo
(PARATHION)
el tiofosfonato de O-etil-O-p-nitrofenilfenilo (EPN)
el tiofosfato de O,O-dimetil-O-(4-nitro-m-tolilo)
10. (FENITROTHION)
el tiofosfato de O,O-dimetil-O-(2-cloro-4-nitrofenilo)
(DICAPTHON)
el tiofosfato de O,O-dimetil-O-p.cianofenilo
(CYANOX)
15. el tiofosfonato de O-etil-O-p-cianofenilfenilo
el tiofosfonato de O,O-dietil-O-2,4-diclorofenilo
(DICHROFENTHION)
el tiofosfato de O-2,4-diclorofenil-O-metilisopropilamida
el tiofosfato de O,O-dimetil-O-2,4,5-triclorofenilo
20. (RONNEL)
el tiofosfonato de O-etil-2,4,5-triclorofeniletilo
(TRICHLORONAT)
el tiofosfato de O,O-dimetil-O-2,5-dicloro-4-bromofenilo
(BROMOPHOS)
25. el tiofosfato de O,O-dietil-O-2,5-dicloro-4-bromofenilo
(BROMOPHOS-AETHYL)
el tiofosfato de O,O-dimetil-O-(2,5-dicloro-4-yodofenilo)
(YODOFENPHOS)
el fosfato de 4-tercibutil-2-clorofenil-N-metil-O-

378516



-metilamida (CRUFOMAT)

el fosfato de dimetil-p-(metiltio)fenilo

el tiofosfato de O,O-dimetil-O-(3-metil-4-metilmercap-
tofenilo) (FENTHION)

5. el fosfato de isopropilamino-O-etil-O-(4-metilmer-
capto-3-metilfenilo)

el tiofosfato de O,O-dietil-O-p-[(metilsulfinil)fenilo]
(FENSULFOTHION)

el tiofosfato de O,O-dimetil-O-p-sulfamidofenilo

10. el tiofosfato de O-[p-(dimetilsulfamido)fenil]-O,O-
-dimetilo (TAMPHUR)

el tiofosfato de O,O,O',O'-tetrametil-O,O'-tiodi-p-fe-
nileno

el tiofosfato de O-(p-(p-clorofenilazofenil)-O,O-di-
metilo (AZOTHOAT)

15.

el ditiofosfonato de O-etil-S-fenil-etilo

el ditiofosfonato de O-etil-S-4-clorofenil-etilo

el ditiofosfonato de O-isobutil-S-p-clorofenil-etilo

el tiofosfato de O,O-dimetil-S-p-clorofenilo

20. el ditiofosfato de O,O-dimetil-S-(p-clorofeniltiometilo)

el ditiofosfato de O,O-dietil-p-clorofenilmercaptometilo
(CARBOPHENOTHION)

el tiofosfato de O,O-dietil-S-p-clorofeniltiometilo

el ditiofosfato de O,O-dimetil-S-(carboetoxi-fenilme-
tilo) (PHENOTHOAT)

25.

el ditiofosfato de O,O-dietil-S-(carbofluoroetoxi-fe-
nilmetilo)

el ditiofosfato de O,O-dimetil-S-(carboisopropoxi-fe-
nilmetilo)

378516



- el fosfato de 0,0-dimetil-0-(alfa-metilbencil-3-hidroxicrotonilo)
- el fosfato de 2-cloro-1-(2,4-diclorofenil)vinil-dietilo
(CHLORFENVINPHOS)
5. el fosfato de 2-cloro-1-(2,4,5-triclorofenil)vinil-dietilo
- el tiofosfato de 0-(2-cloro-1-(2,5-diclorofenil)vinil)-0,0-dietilo
- el tiofosfato de fenilglioxilonitriloximo-0,0-dietilo
10. (PHOXIM)
- el tiofosfato de 0,0-dietil-0-(3-cloro-4-metil-2-oxo-2-H-1-benzopiran-7-ilo) (COUMAPHOS)
- el tiofosfato de 0,0-dietil-7-hidroxi-3,4-tetrametilen-cumarinilo (COUMITHOAT)
15. el ditionfosfato de 2,3-p-dioxanditiol-S,S-bis-(0,0-dietilo) (DIOXATHION)
- el 2-sulfuro de 2-metoxi-4-H-1,3,2-benzodioxafosforina
- el tiofosfato de 0,0-dietil-0-(5-fenil-3-isooxizolilo)
- el ditionfosfato de S-[(6-cloro-2-oxo-3-benzoxazolinil)-metil]-0,0-dietilo (PHOSALON)
20. el 2-(dietoxifosfinilimino)-4-metil-1,3-ditiolano
- el ditionfosfato de 0,0-dimetil-S-[2-metoxi-1,3,4-tiadiazol-5-(4H)-onil-(4)-metilo]
- el óxido de tris-(2-metil-1-aciridinil)-fosfina
25. (METEPA)
- el ditionfosfato de 0,0-dimetil-S-ftalimidometilo
- el ditionfosfato de S-(2-cloro-1-ftalimidoetil)-0,0-dietilo
- el fosfato de N-hidroxi-naftalimido-dietilo

378516



- el fosfato de dimetil-3,5,6-tricloro-2-piridilo
el tiofosfato de 0,0-dimetil-O-(3,5,6-tricloro-2-
-piridilo)
5. el tiofosfato de 0,0-dietil-O-(3,5,6-tricloro-2-
-piridilo)
el tiofosfato de 0,0-dietil-O-2-piracínilo
(THIONAZIN)
el tiofosfato de 0,0-dietil-O-(2-isopropil-4-metil-
-6-pirimidilo) (DIAZINON)
10. el tiofosfato de 0,0-dietil-O-(2-quinoxililo)
el ditiofosfato de 0,0-dimetil-S-(4-oxo-1,2,3-benzo-
-triacin-3(4H)-ilmetilo) (AZINPHOSMETHYL)
el ditiofosfato de 0,0-dietil-S-(4-oxo-1,2,3-benzo-
-triacin-3(4H)-ilmetilo) (AZINPHOSAETHYL)
15. el ditiofosfato de S-[(4,6-diamino-s-triacina-2-il)-
-metil]-0,0-dimetilo (MENAZON)
el fosfato de S-[2-(etilsulfonil)etil]dimetiltiol
(DIOXYDEMETON-S-METHYL)
el ditiofosfato de dietil-S-[2(etilsulfinil)etilo]
20. (OXYDISULFOTON)
el anhídrido de ácido bis-0,0-dietiltiofosfórico
(SULFOTEP)
el fosfato de dimetil-1,3-di(carbometoxi)-1-propen-2-ilo
el fosfonato de dimetil-(2,2,2-tricloro-1-butirolloxi-
-etilo) (BUTONAT)
25. el fosfato de 0,0-dimetil-O-(2,2-dicloro-1-metoxi-
-vinilo)
el tiofosfato de 0,0-dimetil-O-(3-cloro-4-nitrofenilo)
(CHLORTHION)

378516



- el tiofosfato de O,O-dimetil-O (o S)-2-(etiltioetilo)
(DEMETON-S-METHYL)
- el fluorofosfato de bis-(dimetilamida)
(DIMEFOX)
5. la 2-(O,O-dimetil-fosforil-tiometil)-5-metoxi-pirona-4
el cloruro de 3,4-diclorobencil-trifenilfosfonio
el ditiofosfato de dimetil-N-metoximetilcarbamoilme-
tilo (FORMOCARBAM)
10. el fosfato de O,O-dietil-O-(2,2-dicloro-1-cloroetoxi-
vinilo)
el fosfato de O,O-dimetil-O-(2,2-dicloro-1-cloroetoxi-
vinilo)
el fosfato de O-etil-S,S-difenilditiol
el ditiofosfonato de O-etil-S-bencil-fenilo
15. el fosfato de O,O-dietil-S-bencil-tiol
el ditiofosfato de O,O-dimetil-S-(4-clorofeniltiome-
tilo) (METHYLCARBOPHENOTHION)
el ditiofosfato de O,O-dimetil-S-(etiltiometilo)
el fluorofosfato de diisopropilamina
(MIPAFIX)
20. el ditiofosfato de O,O-dimetil-S-(morfolinilcarbamoil-
metilo) (MORPHOTHION)
el fosfato de bis-metilamido-fenilo
el ditiofosfato de O,O-dimetil-S-(bencensulfonilo)
25. el tiofosfato de O,O-dimetil-(S y O)-etilsulfiniletilo
el fosfato de O,O-dietil-O-4-nitrofenilo
el ditiofosfato de O,O-dietil-S-(2,5-diclorofeniltio-
metilo) (PHENDAPTON)
el disulfuro de trietoxi-isopropoxi-bis-(tiofosfinilo)

378516



el tiofosfato de 0,0-dietil-0-(4-metil-cumarinilo-7)
(POTASAN)

el 2-óxido de 2-metoxi-4H-1,3,2-benzodioxafosforina
la pirofosforamida de octametilo

5. (SCHRADAN)

el bis-(dimetoxitiofosfinilsulfuro)-fenilmetano

el 5-amino-bis(dimetilamido)fosfinil-3-fenil-1,2,4-
-triazol (TRIAMIPHOS)

la 3-tiavaleramida de N-metil-5-(0,0-dimetiltiofosfo-
rilo) (VAMIDOTHION)

10.

el fluorofosfato de N,N,N',N'-tetrametildiamida
(DIMEFOX)

DERIVADOS DE ACIDO CARBAMICO

el carbamato de 1-naftil-N-metilo

15.

(CARBARYL)

el carbamato de 2-butinil-4-clorofenilo

el carbamato de 4-dimetilamino-3,5-xilil-N-metilo

el carbamato de 4-dimetilamino-3-tolil-N-metilo

(AMINOCARB)

20.

el carbamato de 4-metiltio-3,5-xilil-N-metilo

(METHIOCARB)

el carbamato de 3,4,5-trimetilfenil-N-metilo

el carbamato de 2-clorofenil-N-metilo

(CPMC)

25.

la 0-(metilcarbamoil)-oxima de 5-cloro-6-oxo-2-norbar-
nan-carbonitrilo

el N,N-dimetilcarbamato de 1-(dimetilcarbamoil)-5-
-metil-3-pirazolilo (DIMETILAN)

el N-metilcarbamato de 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-ben-

378516



zofuranilo (CARBOFURAN)

la O-(metilcarbamoil)-oxima de 2-metil-2-metiltio-propionaldehido (ALDICARB)

- 5. el N-metilcarbamato de 8-quinaldilo y sus sales
- el 4-(metilcarbamoiloxi)-carbanilato de metil-2-isopropilo
- el N-metilcarbamato de m-(1-etilpropil)fenilo
- el N-metilcarbamato de 3,5-di-tercibutilo
- el N-metilcarbamato de m-(1-metilbutil)fenilo
- 10. el N-metilcarbamato de 2-isopropilfenilo
- el N-metilcarbamato de 2-secubutilfenilo
- el N-metilcarbamato de m-tolilo
- el N-metilcarbamato de 2,3-xililo
- el N-metilcarbamato de 3-isopropilfenilo
- 15. el N-metilcarbamato de 3-tercibutilfenilo
- el N-metilcarbamato de 3-secubutilfenilo
- el N-metilcarbamato de 3-isopropil-5-metilfenilo (PROMECARB)
- el N-metilcarbamato de 3,5-diisopropilfenilo
- 20. el N-metilcarbamato de 2-cloro-5-isopropilfenilo
- el N-metilcarbamato de 2-cloro-4,5-dimetilfenilo
- el N-metilcarbamato de 2-(1,3-dioxolan-2-il)fenilo (DIOXYCARB)
- el N-metilcarbamato de 2-(4,5-dimetil-1,3-dioxolan-2-il)fenilo
- 25. el N-metilcarbamato de 2-(1,3-dioxan-2-il)fenilo
- el N-metilcarbamato de 2-(1,3-ditiolan-2-il)fenilo
- el N,N-dimetilcarbamato de 2-(1,3-ditiolan-2-il)fenilo
- el N-metilcarbamato de 2-isopropoxifenilo

378516



(ARPROCARB)

- el N-metilcarbamato de 2-(2-propiniloxi)fenilo
- el N-metilcarbamato de 2-(2-propiniloxi)fenilo
- el N-metilcarbamato de 3-(2-propiniloxi)fenilo
- 5. el N-metilcarbamato de 2-dimetilaminofenilo
- el N-metilcarbamato de 2-dialilaminofenilo
- el N-metilcarbamato de 4-dialilamino-3,5-xililo

(ALLYXICARB)

- el N-metilcarbamato de 4-benzotienilo
- 10. el N-metilcarbamato de 2,3-dihidro-2-metil-7-benzofuranilo
- el N,N-dimetilcarbamato de 3-metil-1-fenilpirazol-5-ilo
- el N,N-dimetilcarbamato de 1-isopropil-3-metilpirazol-5-ilo (ISOLAN)

- 15. el N,N-dimetilcarbamato de 2-(N',N'-dimetilcarbamoil)-3-metilpirazol-5-ilo
- el N,N-dimetilcarbamato de 2-dimetilamino-5,6-dimetilpirimidin-4-ilo

- 20. el N-metilcarbamato de 3-metil-4-dimetilaminometileniminofenilo

- el N-metilcarbamato de 3-dimetilamino-metileniminofenilo
- el N-metilcarbamato de 1-metiltio-etilimina

(METHOXYMYL)

- 25. el 2-metilcarbamoiloximino-1,3-ditiolano
- el 5-metil-2-metilcarbamoiloximino-1,3-oxatiolano
- el N-metilcarbamato de 2-(1-metoxi-2-propoxi)fenilo
- el N-metilcarbamato de 2-(1-butin-3-il-oxi)fenilo
- el N-metilcarbamato de 3-metil-4-(dimetilamino-metilmercapto-metilenimino)fenilo

10-5-73

378516



- el clorhidrato de 1,3-bis(carbamoyltio)-2-(N,N-dimetilamino)-propano
- el dimetilcarbamato de 5,5-dimetilhidrorresorcinol
- el N-metilcarbamato de 2-[propargilettilamino]-fenilo
- 5. el N-metilcarbamato de 2-[propargilmetilamino]-fenilo
- el N-metilcarbamato de 2-[dipropargilamino]-fenilo
- el N-metilcarbamato de 3-metil-4-[dipropargilamino]-fenilo
- 10. el N-metilcarbamato de 3,5-dimetil-4-[dipropargilamino]-fenilo
- el N-metilcarbamato de 2-[alil-isopropilamino]-fenilo
- el N-metilcarbamato de 3-[alil-isopropilamino]-fenilo
- HIDROCARBUROS CLORADOS
- 15. el gamma-hexaclorociclohexano (Gammerxane; Lindan; gamma-HCH)
- el 1,2,4,5,6,7,8,8-octacloro-3alfa; 4,7,7alfa'-tetrahidro-4,7-metilenindano (Chlordan)
- el 1,4,5,6,7,8,8-heptacloro-3alfa; 4,7,7alfa-tetrahidro-4,7-metilenindano (Heptachlor)
- 20. la 1,2,3,4,10,10-hexacloro-1,4,4alfa,5,8,8alfa-hexahidroendo-1,4-exo-5,8-dimetanonaftalina (Aldrin)
- la 1,2,3,4,10,10-hexacloro-6,7-epoxi-1,4,4alfa,5,6,7,8,8alfa,9-octahidro-exo-1,4-endo-5,8-dimetanonaftalina (Dieldrin)
- 25. la 1,2,3,4,10,10-hexacloro-6,7-epoxi-1,4,4alfa,5,6,7,8,8alfa,9-octahidro-exo-1,4-endo-endo-5,8-dimetanonaftalina (Endrin)
- el 3-óxido de 6,7,8,9,10,10-hexacloro-1,5,5alfa,6,9,9alfa-hexahidro-6,9-metano-2,3,4-benzo[e]-dioxo-

1378516



- tiopeno (Endosulfan)
el alcanfor clorado (Toxaphen)
la decaclorooctahidro-1,3,4-meteno-2H-ciclobuta[e d]pen-
talen-2-ona
5. el dodecaclorooctahidro-1,3,4-meteno-1H-ciclobuta[c d]
pentaleno (Mirex)
el 2-levulinato de etil-1,1alfa,3,3alfa,4,5,5alfa,5alfa,
6-decaclorooctahidro-2-hidroxi-1,3,4-meteno-1H-ci-
clobuta[c d]pentaleno
10. el bis-(pentacloro-2,4-ciclopentadien-1-ilo)
el dinocton-o
el éter 1,1-tricloro-2,2-bis-(p-clorofenílico) (DDT)
el diclorodifenil-dicloroetano (DDE)
el di-(p-clorofenil)-triclorometilcarbinol
15. (Dicofol)
el glicolato de etil-4,4'-diclorofenilo (clorobencilato)
el 4,4'-dibromobencilato de etilo (bromobencilato)
el 4,4'-diclorobencilato de isopropilo
el 1,1,1-tricloro-2,2-bis-(p-metoxifenil)-etano
20. (Methoxychlor)
el dietil-difenil-dicloroetano
la decacloropentaciclo(3,3,2,0^{2,5},0^{3,9},0^{7,10})decan-4-
-ona (Chlordecon)

NITROFENOLES Y DERIVADOS

25. el 4,6-dinitro-6-metilfenol, sal sódica (Dinitrocresol)
el dinitrobutilfenol, sal 2,2',2"-trietanolamínica
el 2-ciclohexil-4,6-dinitrofenol (Dinex)
el crotonato de 2-(1-metilheptil)-4,6-dinitrofenilo
(Dinocap)



- el butenoato de 2-secubutil-4,6-dinitrofenil-3-metilo
(Binapacryl)
- el ciclopropionato de 2-secubutil-4,6-dinitrofenilo
- el carbonato de 2-secubutil-4,6-dinitrofenil-isopropilo
5. (Dinobuton)

VARIOS

- cebadilla
- rotenona
- cevadina
10. veratridina
- riania
- piretrina
- el crisatemomato de 3-alil-2-metil-4-oxo-2-ciclopenten-
-1-ilo (Allethrin)
15. el crisatemomato de 6-cloropiperonilo (Barthrin)
- el crisantemomato de 2,4-dimetilbencilo (Dimethrin)
- el crisantemomato de 2,3,4,5-tetrahidroftalimidometilo
- el ciclopropancarboxilato de (5-bencil-3-furil)-metil-
-2,2-dimetil-3-(2-metilpropanilo)
20. la nicotina
- Bacillus thuringiensis Berliner
- la carbodiimida de dicitclohexilo
- la difenildiimida (Azobenzol)
- el sulfuro de 4-clorobencil-4-clorofenilo (Chlorbensid)
25. el aceite de creosota
- la 6-metil-2-oxo-1,3-ditio1o-[4,5-b]-quinoxalina
(Quinomethionat)
- el monocarboxilato de (I)-3-(2-furfuril)-2-metil-4-
-oxociclopent-2-enil(I)-(cis+trans)-crisantemo

378516



- (Furethrin)
- la 2-pivaloil-indan-1,3-diona (Pindon)
- el acetato de 2-fluoroetil-(4-bisfenilo)
- la 2-fluoro-N-metil-N-(1-naftil)-acetamida
5. el pentaclorofenol y sus sales
- el cloruro de 2,2,2-tricloro-N-(pentaclorofenil)-
-acetimidóilo
- la N'-(4-cloro-2-metilfenil)-N,N-dimetilformamida
(Chlorphenamidin)
10. el sulfuro de 4-clorobencil-4-fluorofenilo
(fluorbenside)
- el 5,6-dicloro-1-fenoxicarbamil-2-trifluorometil-ben-
cimidazol (Fenoxaflor)
- el hidróxido de triciclohexil-estaño
15. el éster de ácido 2-sulfocianoetil-láurico
- el éter beta-butoxi-beta'-sulfocianodietílico
- el sulfocianoacetato de isobornilo
- el sulfonato de p-clorofenil-p-clorobenceno (Ovex)
- el bencensulfonato de 2,4-diclorofenilo
20. el bencensulfonato de p-clorofenilo (Fenson)
- la p-clorofenil-2,4,5-triclorofenilsulfona (Tetradifon)
- el sulfuro de p-clorofenil-2,4,5-triclorofenilo
(Tetrasul)
- el bromuro de metilo
25. la p-clorofenil-fenilsulfona
- el sulfuro de p-clorobencil-p-clorofenilo (Chlorbenside)
- el 2,4,5-triclorofenilazosulfuro de 4-clorofenilo
- el sulfito de 2-(p-tercibutilfenoxi)-1-metiletil-2-
-cloroetilo

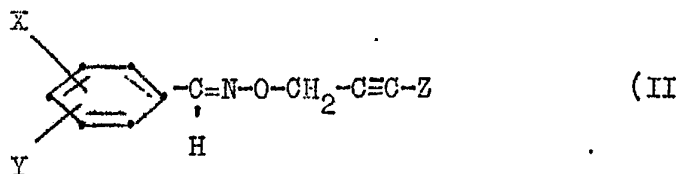


378516

- el sulfito de 2-(p-tercibutilfenoxi)-ciclohexil-2-propinilo
- la 4,4'-dicloro-N-metilbenconsulfonanilida
- la N-(2-fluoro-1,1,2,2-tetracloroetiltio)-metansulfon-anilida
- 5. la 2-tio-1,3-ditiolo-(4,5-6)-quinoxalina (Thiochinox)
- la clorometil-p-clorofenilsulfona (Iauseto neu)
- el 1,3,6,8-tetranitrocarbazol
- el sulfito de prop-2-inil-(4-tercibutilfenoxi)-ciclohexilo (Propargil).
- 10.

Las materias definidas por la fórmula general (I) están capacitadas para aumentar en un múltiplo la actividad de tales compuestos insecticidas y/o acaricidas. Sorprendentemente se ha descubierto también que con empleo de materias de la fórmula (I) pueden volverse a hacer plenamente sensibles insectos y representantes del orden Acarina que son resistentes a los carbanatos y a los ésteres de ácido fosfórico.

- 15.
- 20. De los éteres de la fórmula (I) son especialmente eficaces los de la fórmula general



- 25. En la fórmula (II) X e Y significan hidrógeno, átomos de cloro, grupos nitro o, juntos, un grupo metilendioxicílico o un segundo núcleo bencénico, anillado al primero, mientras que Z significa hidrógeno o yodo.

Los éteres definidos por la fórmula general (I)

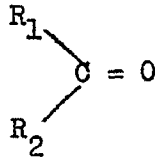
378516



son, siempre que R₄ signifique hidrógeno, conocidos.

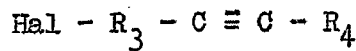
La síntesis de los éteres de la fórmula I se realiza de manera sencilla por reacción de aldehidos de la fórmula R₁-CHO o de cetonas de la fórmula

5.



con hidroxilamina y ulterior reacción de la oxima resultante con un haluro de la fórmula

10.



en la que

R₁ a R₄ tienen el significado que se les ha atribuido en la fórmula I,

mientras que

15.

Hal denota cloro, bromo o yodo.

Estas reacciones se efectúan ventajosamente en presencia de solución metanólica de metóxido sódico.

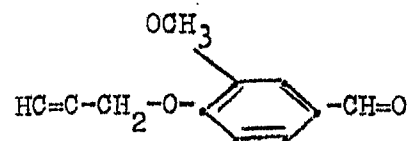
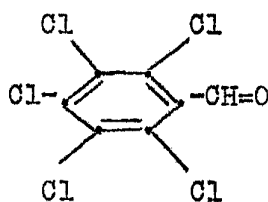
Para la síntesis de los éteres de la fórmula (I) pueden emplearse, por ejemplo, los aldehidos y cetonas

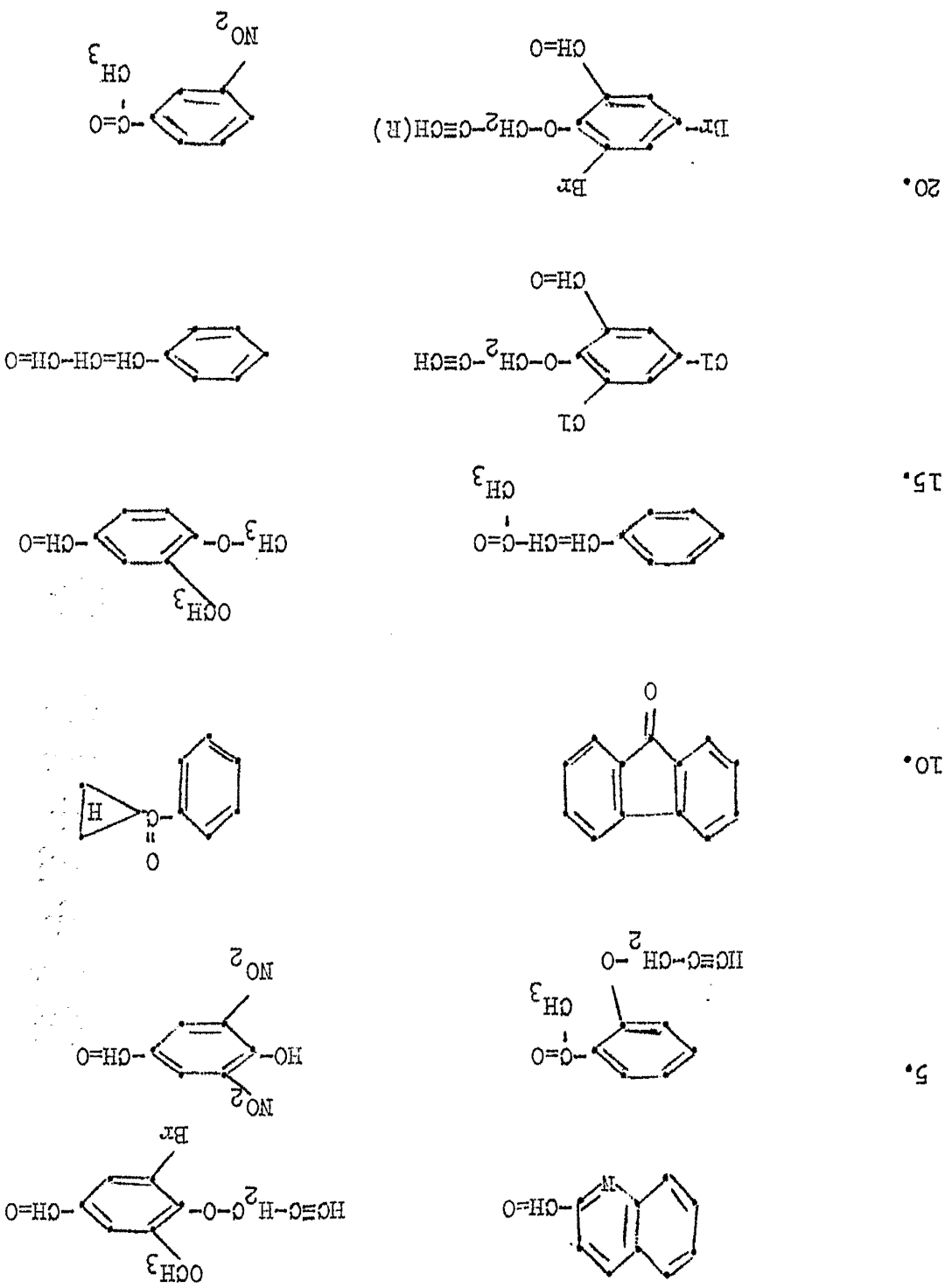
20.

siguientes:



25.

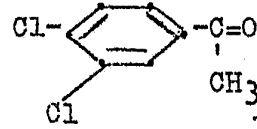
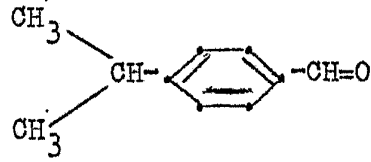




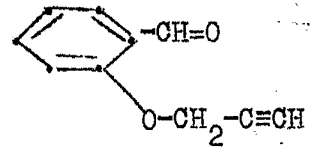
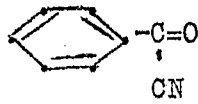
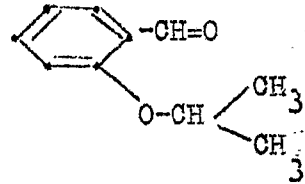
378516

1947

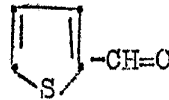
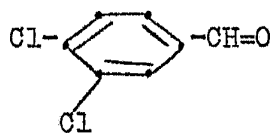
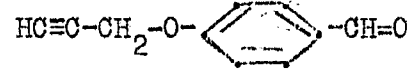
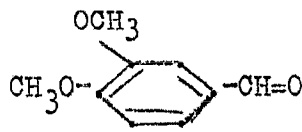
378516



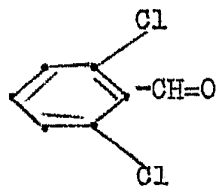
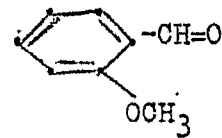
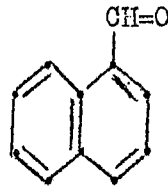
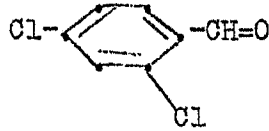
5.



10.



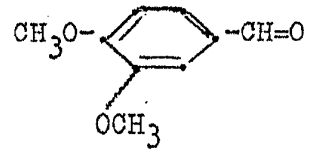
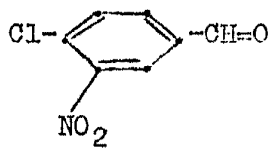
15.



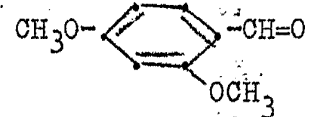
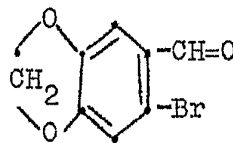
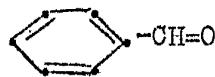
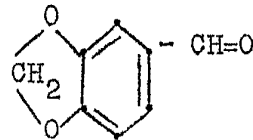
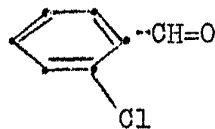
20.



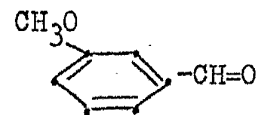
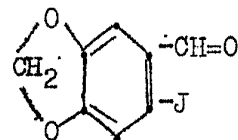
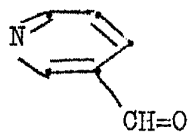
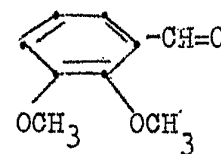
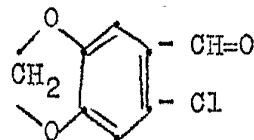
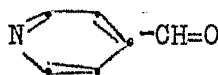
378516



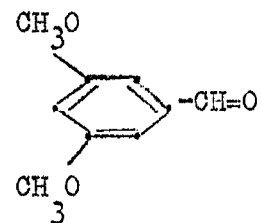
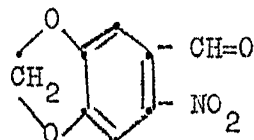
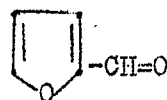
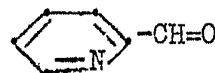
5.



10.

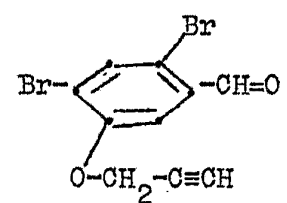
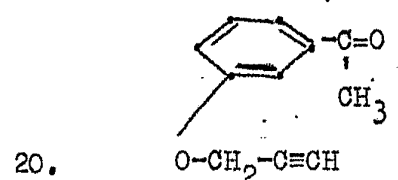
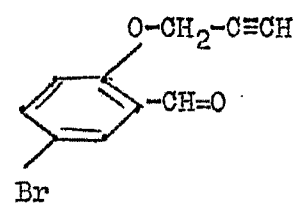
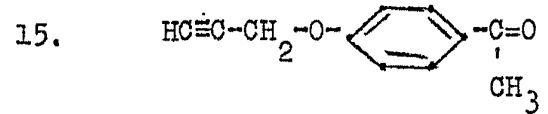
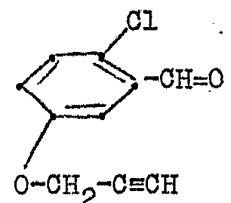
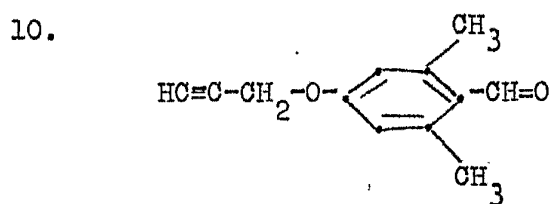
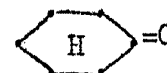
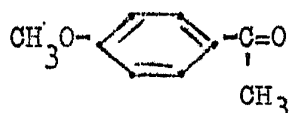
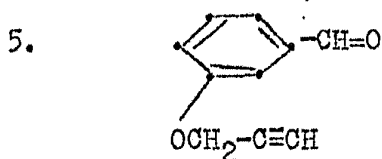
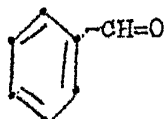


15.



20.

378516



La proporción de las substancias de acción insecticida y/o acaricida respecto a los compuestos de la fórmula I depende de la finalidad a que se destine la mezcla de

10-3-75

378516



acción sinérgica; preferentemente oscila entre los límites de 0,01 parte : 10 partes y 200 partes : 1 parte.

- Tales mezclas de acción sinérgica pueden emplearse preferentemente contra todos los insectos dañinos; por ejemplo, contra los pulgones, como el pulgón del melocotón (Myzus persicae) y el pulgón negro de las habas (Doralis fabae), las cochinillas, como Aspidiotus hederæ, Lecanium hesperidium y Pseudococcus maritimus, los tisanópteros, como Hercinothrips femoralis, y chinches, como la chinche del nabo (Piesma quadrata) o la chinche de la cama (Cimex lectularius), las orugas de lepidópteros, como Plutella maculipennis y Lymantria dispar, gorgojos, como el gorgojo del trigo (Calandra granaria) o el escarabajo de la patata (Leptinotarsa decemlineata), lo mismo que especies que viven en el suelo, como los agriotes (Agriotes sp.) o el abejorro común (Melolontha melolontha) las cucarachas, como la cucaracha alemana (Blattella germanica), los ortópteros, como el grillo (Gryllus domesticus), los termes, como Beticulitermes, los himenópteros, como las hormigas, los dípteros, como la drosófila (Drosophila melanogaster), la mosca mediterránea de las frutas (Ceratitis capitata), la mosca doméstica (Musca doméstica) y los mosquitos, como el cínife (Aedes aegypti).

- Especialmente eficaz es también el uso de esta mezcla sinérgica para combatir a los representantes del orden Acarina, como, por ejemplo: Eulaelaps, Echinolaelaps, Laelaps, Haemogamasus, Dermanyssus, Ornithonyssus, Allodermanyssus, en particular Allodermanyssus sanguineus, Pneumonyssus, Amblyomma, Aponomma, Boophilus, Dermacentor, Haemo-



378516

5. physalis, Hyalomma, Ixodes, Margaropus, Rhipicephalus, Ornithodoros; Otobius; queilátidos, por ejemplo, Cheyletus, Psorergates, Demodicidae, trombicúlidos, por ejemplo Trombicula, Eutrombicula, Schöngastia, Acomatacurus, Neoschöngastia, Euschöngastia; sarcoptiformes, por ejemplo Notodres Sarcoptes, Chemidocoptes; psoróptidos, por ejemplo, Psoroptes Chorionptes, Otodectex, o tetraníquidos, por ejemplo Tetranychus telarius, Tetranychus urticae, etc.

10. Esta enumeración de insectos dañinos, hecha a título ejemplificativo, no tiene pretensión de ser completa.

Estas mezclas pueden utilizarse solas o junto con un vehículo apropiado y/o materias suplementarias.

15. Los vehículos apropiados y las materias suplementarias apropiadas pueden ser sólidos o líquidos y se ajustan a las materias usuales en la técnica de las formulaciones, como, por ejemplo, materias minerales, naturales o regeneradas, disolventes, diluentes, dispersantes, emulgentes, humectantes, fijadores, espesantes, ligantes o abonos.

20. Estos agentes pueden hallar empleo en forma de soluciones, emulsiones, suspensiones, granulados o agentes de espolvoreo. Las formas de aplicación se orientan según las finalidades de empleo y deben asegurar la finura de distribución de la sustancia activa.

25. El contenido de materia activa en los agentes que se han descrito antes se halla entre 0,1 y 95 %. Cabe señalar aquí que en la aplicación desde aviones o con otros ingenios de aplicación apropiados se utilizan concentraciones hasta el 99,5 % e incluso la materia activa pura.

Para la preparación de soluciones entran en cuen-



ta disolventes, como en particular alcoholes (por ejemplo, alcohol etílico o isopropílico), cetonas (como acetona o ciclohexanona), hidrocarburos alifáticos (como el queroseno) e hidrocarburos cíclicos (como benceno, tolueno, xileno, tetrahidronaftalina y naftalinas alquiladas), hidrocarburos clorados (como el tetracloroetano y el cloruro de etileno) y por último también aceites minerales y vegetales o mezclas de las materias citadas.

Las formas de aplicación acuosas son preferentemente emulsiones y dispersiones. Los compuestos de la fórmula I y la sustancia activa, como tales o en uno de los disolventes citados antes, se homogeneizan en agua, de preferencia por medio de humectantes o dispersantes. A título de emulgentes o dispersantes cationactivos cabe señalar por ejemplo los compuestos amónicos cuaternarios; a título de emulgentes o dispersantes anionactivos, por ejemplo los jabones, los monoésteres de ácido sulfúrico alifáticos y de cadena larga, los ácidos sulfónicos alifáticos-aromáticos y los ácidos alcoxiacéticos de cadena larga; y a título de emulgentes o dispersantes no ionógenos, los éteres poliglicólicos de alcoholes grasos o los productos de condensación de óxido de etileno con para-alquilfenolos terciarios. Por otra parte, pueden prepararse también concentrados a base de sustancia activa, sinérgico, emulgente o dispersante y eventual disolvente. Tales concentrados pueden diluirse (por ejemplo, con agua) antes del empleo.

Los agentes de espolvoreo pueden prepararse en primer término por mixturación o molturación conjunta de



378516

- la sustancia activa y el sinérgico con una materia de vehículo sólida. Como tal entran en cuenta, por ejemplo: el talco, la tierra de diatomáceas, el caolín, la bentonita, el carbonato cálcico, el ácido bórico y el fosfato tricálcico, pero también el aserrín de madera, el aserrín de corcho, el carbón y otros materiales de origen vegetal. Por otra parte, las sustancias pueden también aplicarse con un disolvente volátil a las materias de vehículo. Mediante adición de humectantes y coloides protectores pueden hacerse suspendibles en agua preparados pulverulentos y pastas, lo que permite emplearlos como agentes de aspersión.
- 5.
- 10.

- En muchos casos es ventajoso el empleo de granulados para la dispensación uniforme de la combinación de materia activa y sinérgico durante un período de tiempo prolongado. Estos granulados pueden prepararse por disolución de la materia activa en un disolvente orgánicos, absorción de esta solución por mineral granulado (por ejemplo atapulgita o SiO_2) y eliminación del disolvente. También pueden prepararse mezclando las materias activas de la fórmula I con compuestos polimerizables, efectuando luego una polimerización que deje intactas las sustancias activas y efectuando durante ella la granulación.
- 15.
- 20.

Ejemplo 1

Agente de espolvoreo

25. Se muelen finamente partes iguales de una mezcla de materia activa y sinérgico y de ácido silícico precipitado. De esta molienda, por mixturación con caolín o talco, pueden prepararse agentes de espolvoreo, preferentemente con un contenido de materia activa de 1 a 6 %.



378516

Polvos para aspersiones

Para preparar unos polvos para aspersiones se mezclan y se muelen finamente los componentes siguientes, por ejemplo:

5. 50 partes de una mezcla de materia activa y sinérgico
- 20 partes de ácido silícico muy adsorbente
- 25 partes de Bolus alba (caolín)
- 1,5 partes de sodio 1-bencil-2-estearil-bencimidazol-6,3'-disulfónico y
10. 3,5 partes de un producto de reacción de p-terciocetilfenol y óxido de etileno.

Concentrado de emulsión

La mezcla, bien soluble, de materia activa y sinérgico puede formularse también como concentrado de emulsión, según la receta siguiente:

15. 20 partes de materia activa y sinérgico
- 70 partes de xileno
- 10 partes de una mezcla de un producto de reacción de un alquilfenol con óxido de etileno y dodecilsulfonato cálcico.
- 20.

Al diluir con agua hasta la concentración deseada se se origina una emulsión aspergible.

Granulados

25. Se disuelven en 100 cc de acetona 7,5 g de una mezcla de materia activa y sinérgico y la solución acetónica así obtenida se agrega a 92 g de atapulgita granulada (tamaño de mallas: 24/48 mallas por pulgada). Se mezcla todo bien y se extrae el disolvente en el evaporador gira-



378516

torio. Se obtiene un granulado con 7,5 % de materia activa.

Ejemplo 2

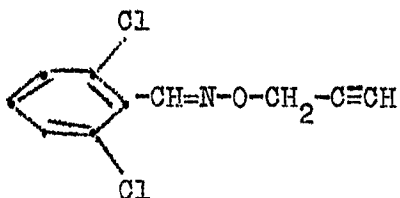
Prueba de la acción sinérgica

5. Para esta prueba se emplearon moscas domésticas hembras, de 2 a 5 días de edad. Antes de empezarla, se clasificaron los insectos por el sexo, bajo narcosis de CO₂, y se reunieron las hembras en grupos de 10 cada uno. Con un dispensador que a cada presión del cabezal desprendía 1 microlitro de la substancia de ensayo disuelta en acetona, se efectuó el tratamiento de los insectos, mantenidos inmóviles con CO₂. Después del tratamiento se pasaron los insectos en grupos de diez a cajas de Petri en las que se había depositado para alimentación una guata empapada de hidromel. A las 24 horas se efectuó la evaluación de la prueba por recuento de las moscas que ya no podían moverse. Los resultados que figuran en la tabla constituyen valores medios del exterminio porcentual a base de cuatro repeticiones del ensayo.

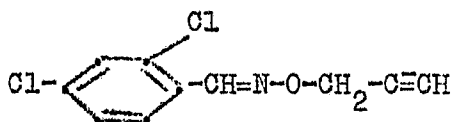
- 10.
- 15.
20. Para la prueba se utilizaron cada vez por mosca (peso de una mosca: 20 mg, valor medio):

- a) 0,08 gammas y respectivamente 0,04 gammas o 0,02 gammas de los compuestos

25.



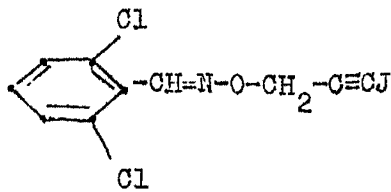
Compuesto nº 1



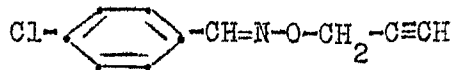
2



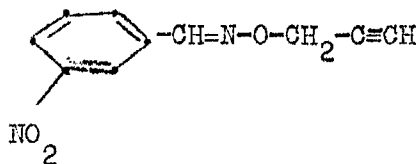
Compuesto nº 3



5.

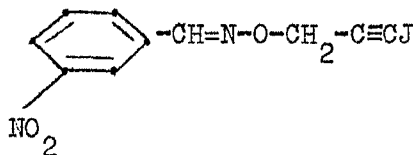


4

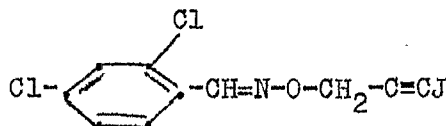


5

10.

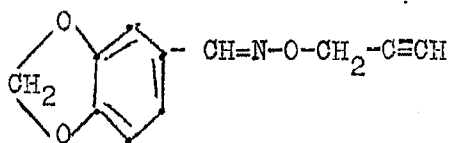


6



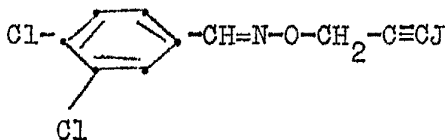
7

15.



8

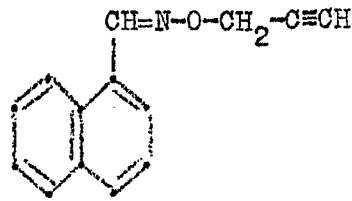
20.



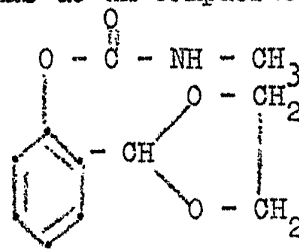
9



10

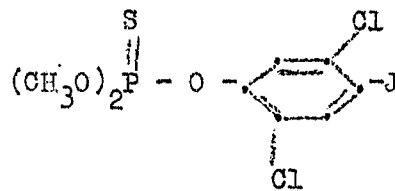


5. b) 0,08 gammas y respectivamente 0,04 gammas o 0,02 gammas de un compuesto de las fórmulas



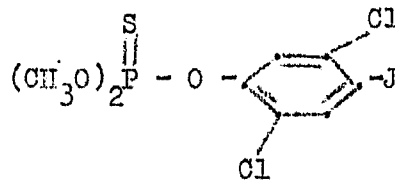
(A)

10.

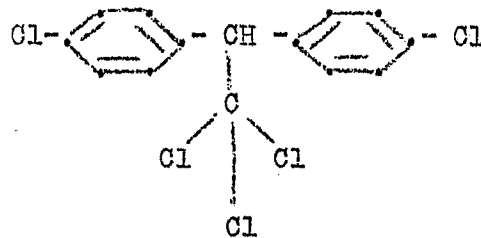


(B)

15.



(C)



(D)

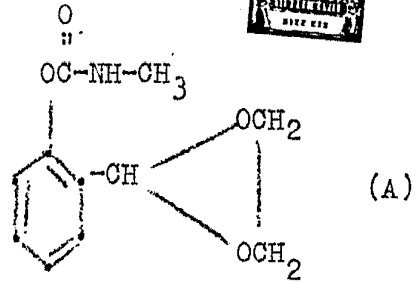
20.

c) 0,08 gammas o 0,04 gammas o 0,02 gammas de uno de los compuestos (A), (B), (C), (D) y 0,08 o 0,04 o 0,02 gammas de uno de los compuestos 1 a 10.

378516



Ensayo I: insecticida



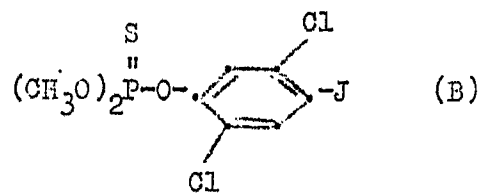
5.

+ sinérgicos 1 a 10

		0,08 gammas de sinérgico	0,08 de (A)	0,08 gammas de (A + 0,08 gammas de sinérgico
10.	Nº 1	2,5 ± 2,5	14 ± 8,5	19 ± 10
	Nº 2	0	"	75 ± 15
	Nº 3	1	"	75 ± 24,5
	Nº 4	0	"	67 ± 19,5
	Nº 5	2,5 ± 2,5	"	63 ± 10
15.	Nº 6	2,5 ± 2,5	"	61 ± 27
	Nº 7	5 ± 5	"	61 ± 17
	Nº 8	6 ± 5	"	61 ± 19,5
	Nº 9	2,5 ± 2,5	"	37 ± 17
	Nº 10	4 ± 2,5	"	28 ± 24

20.

Ensayo II: Insecticida



+ sinérgicos 1 a 10

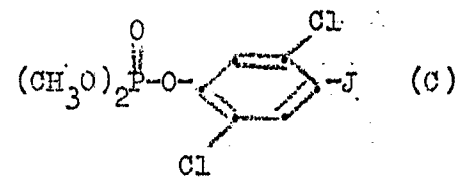
		0,04 gammas de	0,04 gammas de (B)	0,04 gammas de (B) + 0,04 gam- mas de sinérgico
25.	Nº 1	4 ± 4	11,2 ± 2,5	51 ± 12,5
	Nº 2	0	"	32 ± 22,5

378516



	0,04 gammas de	0,04 gammas de (B)	0,04 gammas de (B) + 0,04 gammas de sinergico
	Nº 3	4 ± 4	11,2 ± 2,5
	Nº 4	5 ± 5	"
5.	Nº 5	0	27 ± 7,5
	Nº 6	1 ± 1	33 ± 15
	Nº 7	4 ± 4	28 ± 20
	Nº 8	0	17 ± 15
	Nº 9	6 ± 6	32 ± 25
10.	Nº 10	2,5 ± 2,5	18 ± 15

Ensayo III: Insecticida



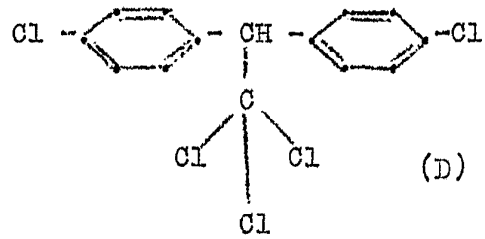
+ sinérgicos 1 a 10

	0,04 gammas de sinergico	0,04 gammas de (C)	0,04 gammas de (C) + 0,04 gammas de sinergico
15.	Nº 1	2,5 ± 2,5	13 ± 6,5
	Nº 2	2,5 ± 2,5	"
	Nº 3	2,5 ± 2,5	45 ± 12,5
20.	Nº 4	2,5 ± 2,5	13 ± 10
	Nº 5	7,5 ± 7,5	40 ± 17,5
	Nº 6	1 ± 1	31 ± 15
	Nº 7	1 ± 1	33 ± 22,5
	Nº 8	2,5 ± 2,5	20 ± 17,5
25.	Nº 9	4 ± 4	21 ± 17,5
	Nº 10	0	18 ± 10

378516



Ensayo IV: insecticida



5.

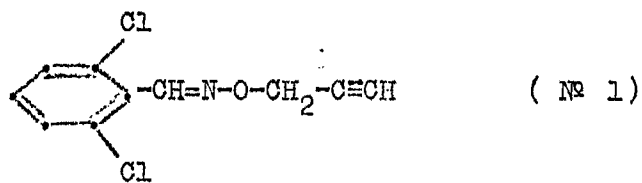
+ sinérgicos 1 a 10

	0,2 gammas de sinérgico	0,2 gammas de (D)	0,2 gammas de (D) + 0,2 gammas de sinérgico
Nº 1	0	19 ± 12,5	17 ± 22,5
Nº 2	0	"	38 ± 15
10. Nº 3	1 ± 1	"	65 ± 20
Nº 4	4 ± 4	"	28 ± 22,5
Nº 5	2,5 ± 2,5	"	42 ± 17,5
Nº 6	0	"	31 ± 17,5
Nº 7	1 ± 1	"	32 ± 15
15. Nº 8	2,5 ± 2,5	"	33 ± 10
Nº 9	4 ± 4	"	25 ± 10
Nº 10	5 ± 5	"	20 ± 10

Ensayo V: Pireto insecticida (E)

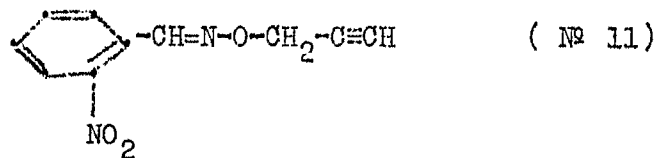
+ sinérgicos de las fórmulas

20.



o

25.



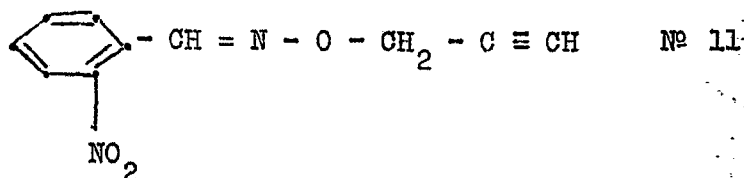
378516



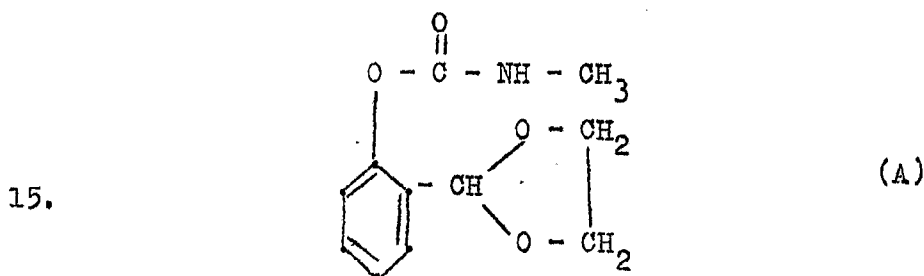
	0,1 gamma sinergico	0,1 gamma (E)	0,1 gamma (E), + 0,1 gamma sinergico
Nº 1	0	18 ± 10,7	75 ± 18
Nº 11	0	" "	72 ± 5

Ejemplo 3

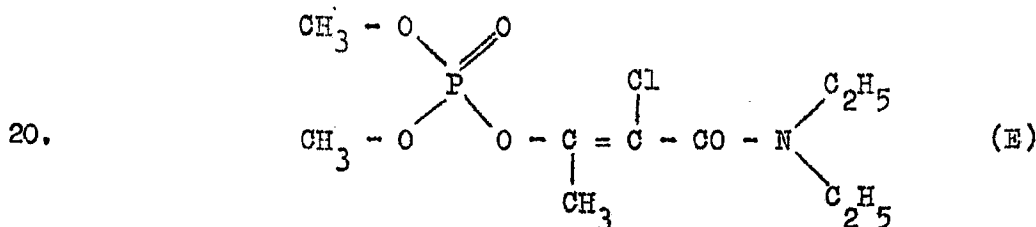
5. Se ensayó con Epilachna varivestis el compuesto de la fórmula



10. respecto a la influencia sobre la acción por ingestión y por contacto de las materias activas de las fórmulas



y respectivamente



Se obtuvieron así los resultados siguientes.

Acción por contacto e ingestión, en %, para Epilachna varivestis

25.

378516



	Compuesto ll + ma- teria activa (A)	Concentra- ción en ppm	A los 2 días	A los 5 días
		400 + 400	100	100
		200 + 200	80	100
		100 + 100	60	100
5.		50 + 50	60	100
	Compuesto ll + ma- teria activa (E)	400 + 400	60	100
		200 + 200	60	100
		100 + 100	60	100
		50 + 50	60	100
10.	Materia activa (A)	800	80	100
		400	60	100
		200	60	80
		100	0	80
15.	Materia activa (E)	800	60	80
		400	0	80
		200	0	0
		100	0	0

REIVINDICACIONES

=====

20. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 5613/69 del 14 de Abril de 1.969 y del 18 de Marzo de 1.970.

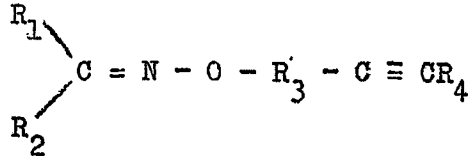
1. Procedimiento para la preparación de insecticidas y/o acaricidas caracterizado porque a materias de acción insecticida y/o acaricida se incorporan en calidad

378516



de suplemento de acción sinérgica éteres, oxímicos de la fórmula

5.



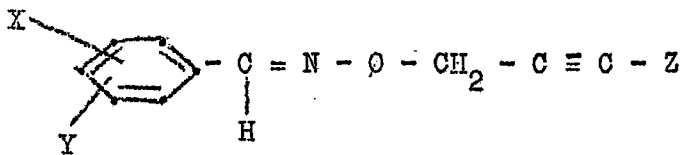
en la que

- R₁ significa un radical aromático, insustituído o sustituido,
- R₂ significa hidrógeno, el grupo ciano o un radical alquílico de C₁-C₄,
- R₃ significa un radical alquilénico de cadena lineal y
- R₄ significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, en calidad de suplemento de acción sinérgica para materias de acción insecticida y/o acaricida.

15.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque a materias de acción insecticida y/o acaricida se incorporan en calidad de sinérgicos compuestos de la fórmula

20.

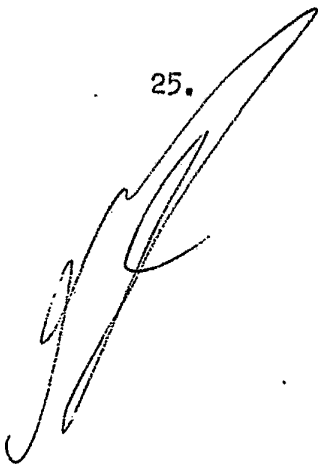


en la que

25.

X e Y significan hidrógeno, átomos de cloro, grupos de nitro o, juntos, un grupo metilendioxiílico o un segundo núcleo bencénico anillado al primero,

mientras que



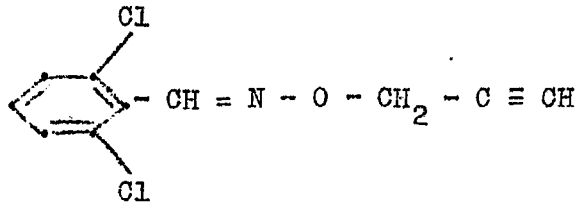
378516



Z significa hidrógeno o yodo,

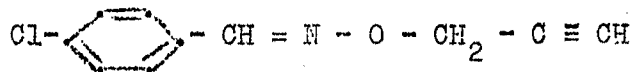
3. Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque se incorpora en calidad de sinérgico, el compuesto de la fórmula

5.



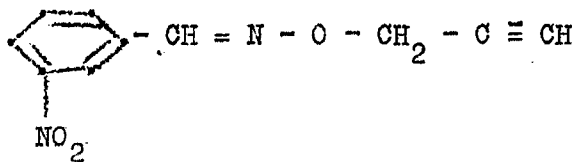
4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se incorpora en calidad de sinérgico, el compuesto de la fórmula

10.



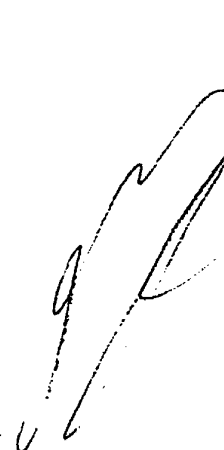
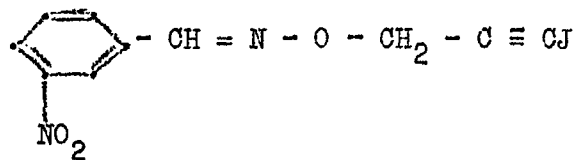
5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se incorpora en calidad de sinérgico, el compuesto de la fórmula

15.



6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se incorpora en calidad de sinérgico, el compuesto de la fórmula

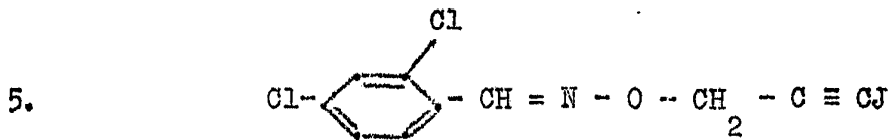
20.



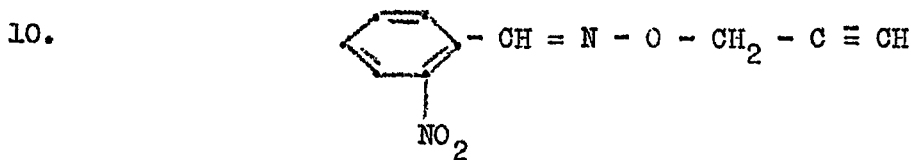
378516



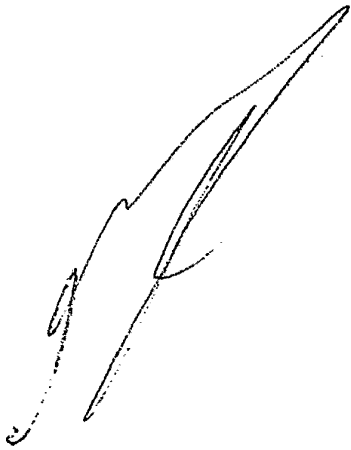
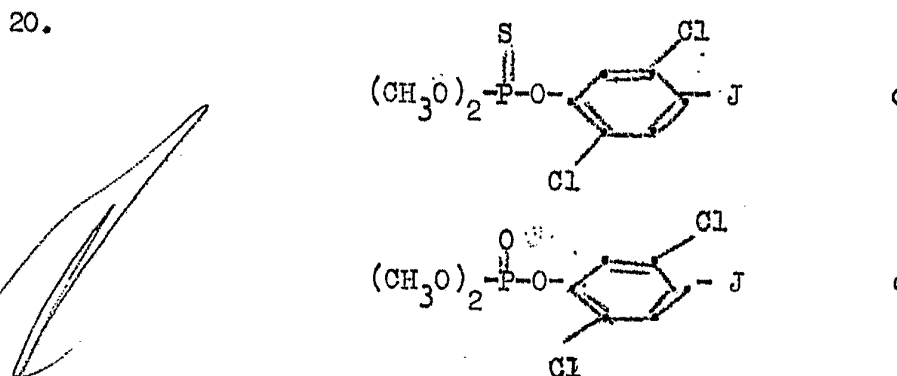
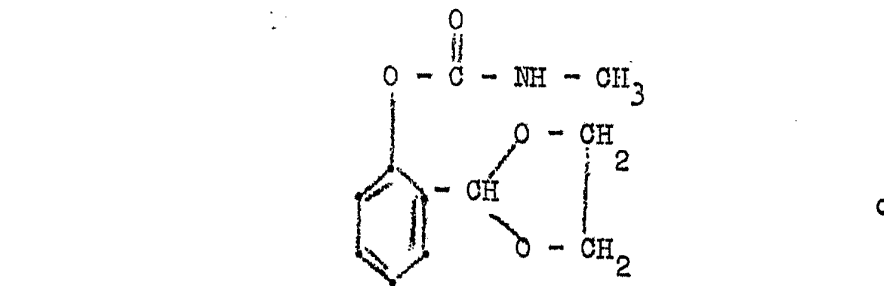
7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se incorpora en calidad de sinérgico el compuesto de la fórmula



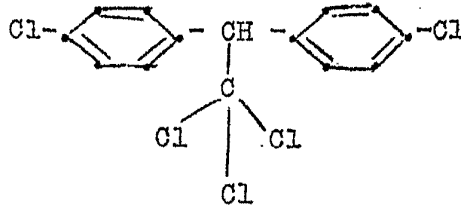
8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se incorpora en calidad de sinérgico el compuesto de la fórmula



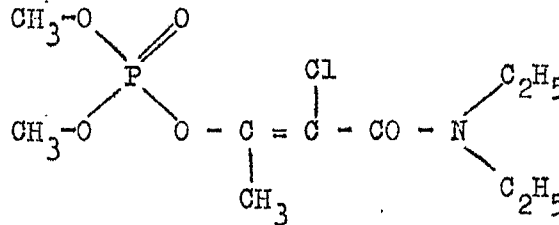
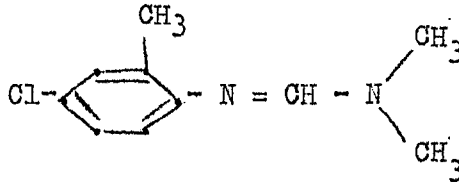
9. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las materias insecticidas y/o acaricidas son compuestos de la fórmula



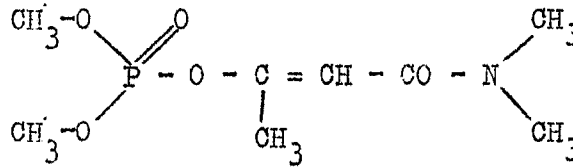
378516



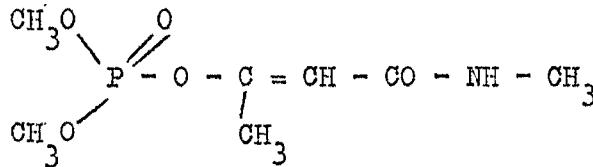
5.



10.



15.

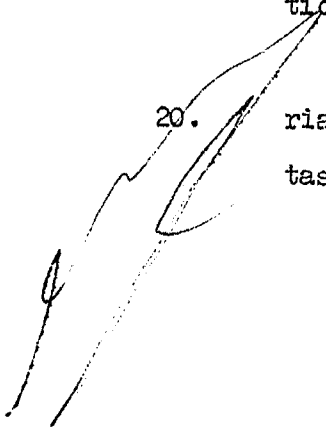


o piretro

10. Procedimiento para la preparación de insecticidas y/o acaricidas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 40 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

20.



378516



Madrid, a 13 de Abril de 1.970

p.a.

JAIME ISERN

p. p.

Firmado: JOSÉ F. NIETO