

380550



19 J

380550

SECCION TECNICA
CLASIFICACION E. C.
CLASE <u>A-01</u>
SUBCLASE <u>N</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA

PATENTE DE INVENCION

DURACION : 20 AÑOS

OBJETO : " METODO PARA CONTROLAR PLAGAS "

A favor de : STAUFFER CHEMICAL COMPANY

Domicilio : 299, Park Avenue, NEW YORK (U.S.A.)

Nacionalidad : NORTEAMERICANA

Inventor : D. EDMUND SEREMIAH GAUGHAN

OoOoOoOoOoOo

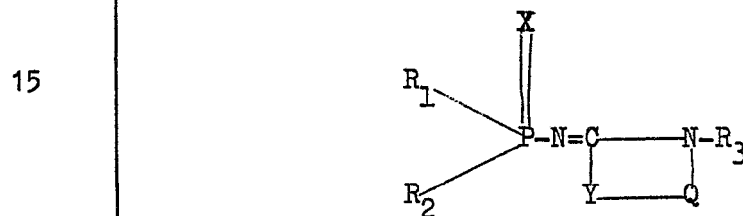
380550



5 El presente registro de patente de invención se refiere, tal como su enunciado indica, a un método para controlar plagas, de acuerdo con la descripción que del mismo se realice, que ha de entenderse en su más amplio sentido y no restrictivamente.

10 El presente invento se refiere a un nuevo grupo de fosforil, tionofosforil, fosfonil, tionofosfonil, fosfinil y tionofosfinil, amino oxazolidinas, tiazolidinas y peridroxazolidina, su método de preparación y su uso como pesticidas especialmente eficaces contra los insectos, acáridos y como herbicidas.

Los nuevos compuestos son representados por la fórmula general



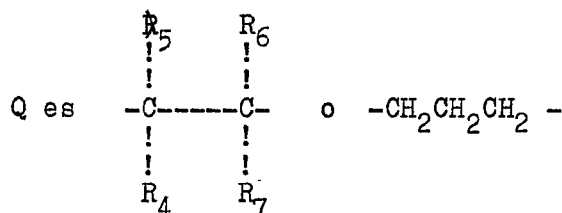
20 en la que X e Y son independientemente oxígeno o azufre; R₁ es alquil más bajo, alcoxi más bajo, alquiltio fenil más bajo; R₂ es alquil más bajo, alcoxi más bajo, alquiltio más bajo, cloro alquil más bajo, carbetoxi metiltio, alil, clorofeniltio, nitrobenciloxi fenil o fenoxi sustituido en que dichos sustitutivos son nitro, ciano, metiltio, cloro o terc-butyl; R₃ es alquil más bajo, bencil -
25 fenil, alcoxialquil más bajo, alquenil, cloroalquenil o -

380550



2-propinil;

30



35

en la que R_4 es hidrógeno, alquil más bajo, ciclohexil o vinil, R_5 , R_6 y R_7 son independientemente hidrógeno- o alquil más bajo; supuesto que cuando Q es $-CH_2CH_2CH_2-$ entonces R_3 es distinto a bencil.

40

Los radicales alquil más bajo son adecuados para R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 y R_7 son los radicales alifáticos de cadena recta y ramificada que tienen 1 a 6 átomos de carbono e incluyen, por ejemplo, metil, etil, propil, isopropil, hexil y similares. Los radicales alcoxi más bajos para R_1 y R_2 contienen de 1 a 6 átomos de carbono. El radical alquiltio más bajo para R_2 contiene de 1 a 6 átomos de carbono y el alquil en cloro alquil más bajo para R_2 contiene de 1 a 3 átomos de carbono. En el radical alcoxialquil más bajo para R_3 , las partes alcoxi y alquil del mismo contiene de 1 a 3 átomos de carbono, por ejemplo, metoxietil, etoximetil, etoxietil, propoxipropil y similares.

45

50

Como consecuencia de la geometría especial de los compuestos de este invento, la estructura de anillo -



380550

55 y rotación restringida dentro de esta estructura, existe la posibilidad del isomerismo geométrico. El isomerismo cis-trans se halla con mucha frecuencia en las estructuras de anillos sustituidos de este tipo. Está reconocido que los isómeros trans son por lo general más estables que los isómeros cis. Ambas formas estereoisométricas se cree que existen para la mayoría de los compuestos aquí descritos cuando es posible. Los compuestos del presente invento no se limitan a una configuración de isómero geométrica específica. En varios casos, como se verá más adelante, se han aislado y caracterizado ambos isómeros estereo. Las propiedades físicas de los isómeros cis y trans son por lo general muy similares y la separación de ambos a partir de una mezcla mediante técnicas tales como destilación fraccionada o cristalización no siempre es posible. Al mismo tiempo, muchos de los compuestos, debido a los diversos centros asimétricos posibles presentes en la molécula, tienen la posibilidad del estereoisomerismo óptico así como también del isomerismo geométrico, arriba mencionado. Este fenómeno es comprendido y reconocido por los peritos en el arte. Las designaciones "D" y "L" halladas en la Tabla 1 se utilizan aquí para indicar la configuración de los amino ácidos ópticamente puros de los que fueron hechos los compuestos. No se expresa o implica referencia a las confi-

60

65

70

75



380550

80 guraciones absolutas o relativas del producto final. Para los peritos en el arte, es razonable que dicho estereo isomerismo óptico quede betenido en el producto final, y, por lo tanto, los compuestos preparados a partir de los-- materiales ópticamente puros iniciales tendrán una parte-- de sus estructuras ricas en la misma configuración absolu-- ta.

85 Los compuestos aquí descritos pueden ser preparados por diversos métodos diferentes. En un método general, las oxazolidinas del presente invento se preparan -- haciendo reaccionar el cloruro de fósforo órgano sustitui-- do apropiado con un tiocianato metálico álcali, utilizando acetona o acetonitrilo como disolvente. El isotiociana-- to producido de esta forma se hace reaccionar entonces -- con la adecuada beta-hidroxi amina para dar una tio urea 90 que en presencia del óxido de mercurio experimenta ciclización con la pérdida de los elementos del sulfuro de -- hidrógeno y da la deseada fosforil, tio-fosforil, fosfo-- nil, tiosfosnil, fosfinil o tiosfosfinil imino oxazolidi-- na. El producto deseado se aísla mediante cromatografía -- 95 de capa fina utilizando métodos bien conocidos para los -- perito en el arte.

100 Las necesarias imino oxazolidinas iniciales del presente invento se pueden preparar por el método general que comienza con la reacción entre una epóxido y una amina



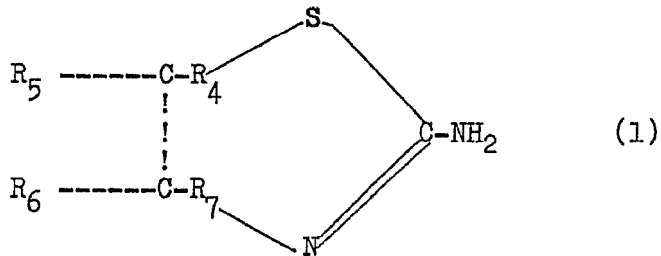
380550

105 primaria adecuada, para dar el amino alcohol correspon-
diente. El amino alcohol resultante es dejado reaccio--
nar entonces con bromuro cianógeno en presencia de un -
caústico tal como hidróxido de sodio, para dar la corres-
pondiente 2-imino-1,3-oxazolidina. La oxazolidina se fos-
forila entonces con un adecuado haluro de fosforilo en -
la presencia de hidróxido de sodio. Cuando se utiliza un
110 fosforótiono halidato sustituido como agente fosforilan-
te, el producto obtenido es una fosforótiono imino-1,3-
oxazolidina. El compuesto tiono resultante puede volver-
se a disponer al isómero tiolo por reacción con un iodu-
ro alquil. El compuesto resultante es entonces 2-[O,S(fos-
forotiolo di-sustituido) imino]-1,3-oxazolidina.

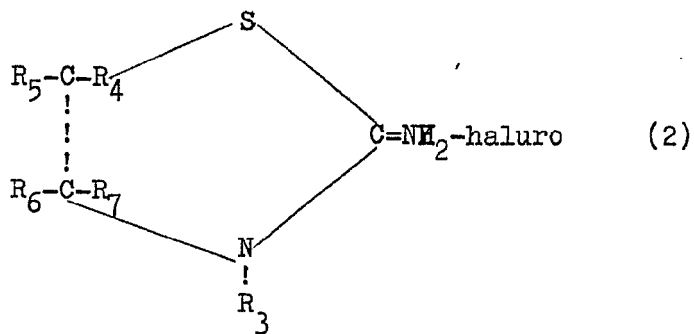
115 La preparación de los fosforoditio imino oxazo-
lidina se realiza perfectamente haciendo reaccionar la -
adecuada imino oxazolidina con una fosforotiodicloridato,
para dar una 2-[N-(cloro-O-sustituido fosforótiono)imino]
oxazolidina. Este intermedio se hace reaccionar entonces
con un compuesto que contenga tiol, en presencia de cáus-
120 tico, para dar la deseada 2-[N-(O,S-di-fosforoditio sus-
tituido) imino]-1,3-oxazolidina.

125 Las tiazolidinas del presente invento también -
se preparan de conformidad con la siguiente descripción -
general del procedimiento sintético. Los compuestos de la
forma

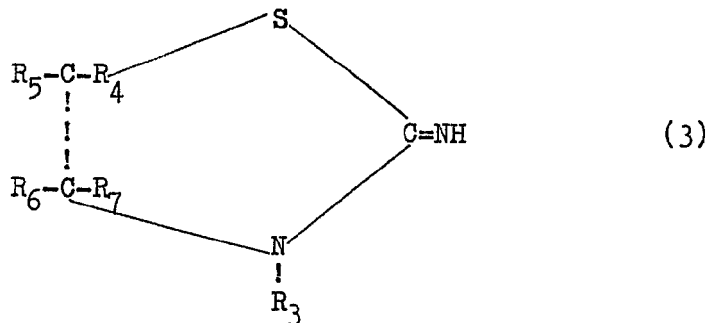
380550



135 se tratan con un adecuado R₃-haluro en un disolvente po-
lar (por ejemplo metanol o etanol) a temperatura ambiente
o a las temperaturas elevadas que se requieran. El ioduro
de potasio puede ser utilizado como catalizador para los
haluros menos reactivos. Los productos de este reacción-
tienen la estructura general



La base imino libre

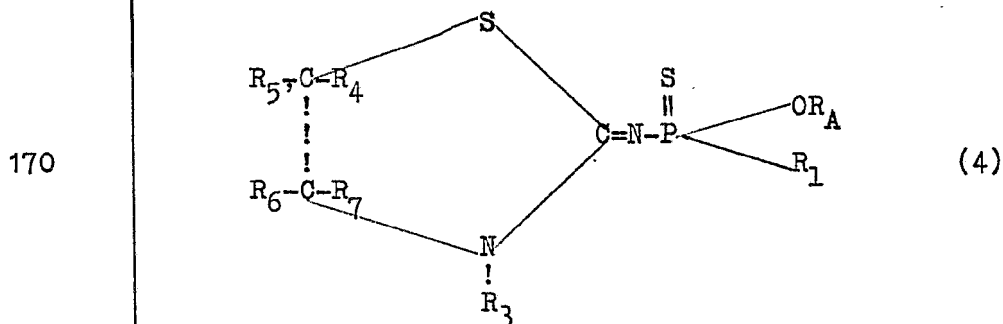


380550



se obtiene después de disolver la sal imino (2) en agua y añadir un equivalente, o más de base fuerte (por ejemplo solución de hidróxido de sodio).

155 La sal (2) con dos equivalentes molares de base
aceptor ácido o la base imina libre (3) en exceso molar,
o con un equivalente molar de otra base, se fosforila uti-
lizando un alcoxi clorotiofosfato (-fosfonato) en un di-
solvente inerte, Esta reacción es exotérmica y la tempera-
160 tura de reacción se mantiene por debajo de los 45°C por
enfriamiento. Las bases que pueden ser utilizadas como
aceptores ácidos son el hidróxido de sodio, el carbonato
de potasio, el carbonato de hidrógeno de potasio o las
aminas terciarias tales como la trietilamina. Los disolven-
tes adecuados son acetona, cloruro de metileno, benceno o
165 mezclas heterogéneas tales como benceno/agua. El producto-
final aislado tiene la estructura general



en la que R_A es alquil más bajo.

175 Las tionofosforo (-fosfon) amidas (4) se vuelven



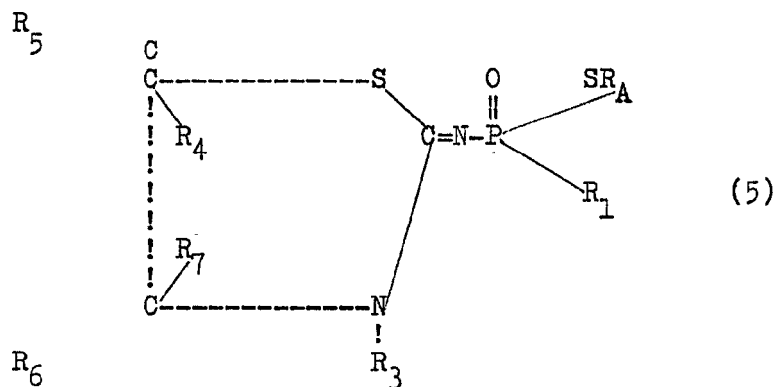
380550

9 Ju

180 a disponer como tiolofosfor- (tiolofosfon-) amidas (5)
 disolviéndolas en un disolvente inerte (por ejemplo ben-
 zeno, benzeno/hexano) y refluendo con ioduro alquil -
 (por ejemplo ioduro de metilo, ioduro de etilo) o reflu-
 yendolas directamente en ioduro alquil. Los productos se
 purifican evaporando disolvente y el reactivo de ioduro-
 alquil, volviendo a disolver el producto crudo en un di-
 solvente no polar tal como benzeno, para precipitar el -
 polar, acompañando a la nueva disposición, por lo gene--
 885 ral, subproducto sólido. La solución de benzeno se fil-
 tra y el disolvente se extrae para dar el producto final
 que puede ser purificado más por recristalización o cro-
 matografía. Los productos tienen la estructura general -
 tiolo (5).

190

195



en la que R_A es alquil más bajo.

200

La preparación de las 1,3-perhidrooxacinas se

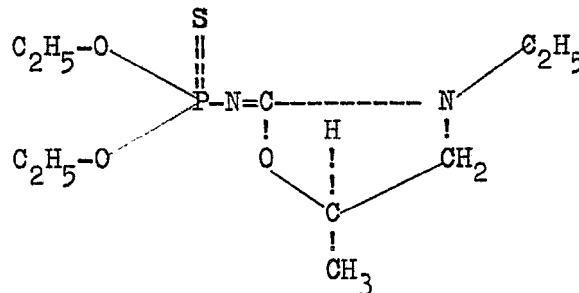


380550

realiza haciendo reaccionar una amina sustituida adecuada con acrilato de etilo para producir un beta-amino éster. El beta-amino éster se reduce con hidruro de aluminio litio al amino alcanol 3-sustituido. El amino alcohol es hecho reaccionar con bromuro cianógeno (BrCN) en presencia de una base, tal como hidróxido de sodio en polvo, para dar la cianamida correspondiente. El tratamiento de la beta-hidroxi alquil cianamida con otra cantidad de hidróxido de sodio promueve el cierre del anillo a la correspondiente imino perhidrooxacina. La imino perhidrooxazina es fosforilada con el adecuado cloruro ácido conteniendo fósforo en una solución, tal como benzeno, en presencia de un aceptor ácido tal como hidróxido de sodio. Cuando se prepara un compuesto de tiono fósforo la nueva disposición del tiono al compuesto tiolo fósforo se realiza por reacción con un ioduro alquil en un disolvente adecuado, tal como solución benzeno-hexano.

Los siguientes ejemplos específicos son ilustrados

EJEMPLO 1



380550

9 JUN



Preparación de la 2-[N-(O,O-dietilfosfonotio)imino]
-3etil-5-metil-1,3-oxazolidina. A una solución de 38,8
gr. (0,4 mol) de tiocianato de potasio en 395 ml. de -
acetona, conteniendo 6 gr. de piridina se añaden 75,4
230 gr. (0,4 mol) de dietil clorotiofosfato, durante un pe-
riodo de 2 horas. La mezcla se agita a otra hora a tem-
peraturas ambiente, y después a 45 a 50°C durante 45 -
minutos. Se filtra a partir del precipitado del cloru-
ro de potasio y el disolvente se elimina en vacio. El-
235 resíduo se recoge en benzeno y se elimina el material-
insoluble. El benzeno se retira en vacio y el producto
se destila dos veces, la segunda vez a través de una -
columna Vigreux. Se disuelven 5,3 gr. (0,025 mol) de es-
te producto en 42 ml. de benzeno; se añaden 2,7 gr. -
240 (0,025 mol) de etil beta-hidroxipropilamina en 10 ml. de
benzeno, durante 15 minutos. Después de dejar reposar la
mezcla durante la noche, se elimina el disolvente en va-
cio, quedando un producto cristalino. A una solución de-
3,3 gr. (0,011 mol) del producto anterior en 50 ml. de -
245 benzeno, se añaden 3,7 gr. (0,0167 mol) de óxido de mer-
curio. La mezcla se agita y se refluje durante 3,5 horas.
La mezcla se filtra y el filtrado se seca sobre sulfato-
de magnesio. El benzeno se elimina en vacio, dejando un-
producto viscoso crudo. Este producto se absorbe en 35 -
250 ml. de benzeno y se refluje con 2,0 gr. de óxido de mer-

380550



255 curio durante otros 5 minutos. La mezcla se filtra de
nuevo, se seca y se elimina el disolvente. Se aisla -
2- [N-(0,0-dietil-fosfonotio) - imino] 3-etil-5-metil--
1,3-oxazolidina pura del producto crudo mediante cro-
matografía de capa fina, utilizando sistemas disolven
tes 90:10 cloroformo:acetona, volumen/volumen sobre -
gel de sílice. El análisis instrumental establece la-
estructura anterior y el análisis elemental muestra -
el 43,18 % de C, el 7,53 % de H, el 9,82 % de N, el -
260 11,23 % de P, y el 11,27 % de S, en comparación de -
los valores teóricos de 43,20 % de C, el 7,55 % de H,
el 10,00 % de N, el 11,10 % de P y el 11,40 % de S.

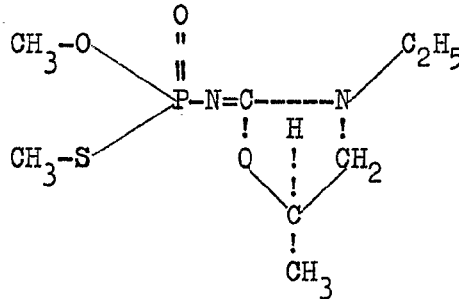
265 Otro método general para la preparación de -
las O,S-fosforilimino oxaxolidinas del presente inven-
to consiste en hacer reaccionar al producto resultante
de la reacción del adecuado ácido O,O-fosforoditióico-
y bromuro cianógeno en presencia de trietilamina con -
la adecuada beta-hidroxiamina, y aislando el producto-
deseado por medio de cromatografía de capa fina, utilizan-
270 do métodos bien conocidos para los peritos en el arte.
El ejemplo siguiente es ilustrativo del método general -
anterior.



380550

EJEMPLO 2

275



280

La preparación de la 2-[N-(O,S-dimetildosfonotio)-ami-
no]-3-etil-5-metil-1,3-oxazolidina. A una solución de -
79,0 gr. (0,5 mol) de ácido O,O-dimetilfosfonoditióico -
en 100 ml. de benceno se añaden 50,5 gr. (0,5 mol) de -
285 trietilamina a 15 a 25°C. A continuación se añade una -
solución de 53 gr. (0,5 mol) de bromuro cianógeno en 75 -
ml. de benceno durante 1,5 horas, a 15°C. La mezcla de -
reacción se remueve a continuación de unas dos horas más-
a temperatura ambiente, durante cuyo espacio de tiempo el
290 precipitado del hidrobromuro de amina se hace más espeso.
La mezcla se filtra y se extrae el benceno del filtrado -
en vacío. El producto se destila a 55 a 58°C/0, 75-1,0 -
mm., dando 44,0 gr. En 44 ml. de acetona seca se disuelven
5,5 gr. de este producto intermedio, y a la solución se -
295 añade una solución de 3,1 gr. de etil beta-hidroxipropila-
mina en 15 ml. de acetona. La mezcla se calienta a 32° -

380550



300 durante la adición y se remueve durante 1,5 horas. La acetona se retira en vacio y el residuo se bombea a 0,4 mm. durante 1,5 horas, dando 8 gr. Al reposar, el pro-- ducto se cristaliza parcialmente. Después de que se ha-

305 eliminado los cristales, la mezcla se sitúa en 30 ml. - de agua y la mezcla se extrae dos veces con porciones - de 80 ml. de cloroformo. El extracto se seca sobre sul- fato de magnesio, se filtra, y se retira el disolvente-

310 en vacio . El aceite residual se bombea a 1 mm. hasta - 55°C. A continuación se siembra con uno de los cristales espontáneamente formados antes retirados y se deja repo- sar hasta que todo el segundo componente se haya crista- lizado. La mezcla se filtra entonces y el filtrado acei- toso se somete a cromatografía de capa fina, utilizando-

315 sistemas disolventes 90:10 cloroformo:acetona volumen/vo- lumen y 95:5 etanol:agua volumen/volumen, sobre gel de sí- lica, dando 2- [N-(O,S-dimetilfosfonotio)imino] -3-etil-5 -metil-1,3-oxazolidina, pura. El análisis instrumental -

establece la anterior estructura y el análisis elemental - muestra el 12,30 % de P en comparación con el 12,30 % de P teórico.

Otro método general para la preparación de las O,S-fosforil imino oxazolidinas del presente invento -

320 consiste en reaccionar la adecuada O,O-tiofosfonilimino-

380550



un precipitado de cloruro de potasio. La mezcla se re-
fluye a continuación durante 15 minutos. Se enfría, -
filtra, y se retira el disolvente en vacío. El residuo
se trata con agua y se extrae el aceite con hexano. -
350 El extracto se lava con solución de bicarbonato de so-
dio y con agua, se seca, y se retira el disolvente en -
vacío. El residuo se destila dos veces en vacío. El pro-
ducto tiene un punto de ebullición de 79 a 80°/0,3 mm.-
Rendimiento:49,0 gr. (55 % de la teoría). Su espectro -
355 IR mostró una banda característica del grupo isotiocia-
nato a 2.000 a 2.050 cm^{-1} .

Preparación de la N-dietiltiofosfinil-N'-metil-N'-hidro--
xietil tiourea. El tioato arriba mencionado (26,9 gr., -
0,15 mol) se disuelve en 75 ml. de benceno y se añade -
360 gota a gota una solución de N-metil etanolamina (12,0 gr.
0,16 mol). La temperatura se aumenta a 33° durante la -
adición. La agitación continúa durante 1 hora a tempera-
tura ambiente, y 1 hora a 65 a 70°. La mezcla de reacción
se filtra a través de Celite y se evapora en vacío. An -
365 triturar con hexano, el residuo se solidifica. Se recris-
taliza de benceno-hexano, y tiene un punto de fusión de -
68 a 73°. Rendimiento:23,4 gr. (61 % de la teoría).

Preparación de la 2-(dietiltiofosfinoimino)-3-metil oxa--
zolidina. La tiourea arriba mencionada (15,6 gr., 0,07 -
370 mol) disuelta en 150 ml. de benceno se agita y refluye -

380550



375 con óxido de mercurio (32,6 gr., 0,15 mol) bajo una trampa de Dean-Stark, hasta que no da más agua (aproximadamente 3 horas). Aparece sulfuro de mercurio negro. La mezcla se enfría, se filtra y el filtrado se seca sobre sulfato de magnesio. La eliminación del disolvente se deja un aceite amarillo. $n_D^{30} = 1,5563$. Rendimiento 7,8 gr. (51 % de la teoría).

EJEMPLO 5

380 Preparación del intermedio 2-imino-3-etil-5-metil-1,3-oxazolidina. Se disuelve etilaminoisopropanol (20,6 gr. 0,2 mol) en 90 ml. de benceno y se añade hidróxido de sodio en polvo (8,0 gr., 0,2 mol). Esta mezcla se agita y se añade una solución de bromuro cianógeno (21,2 gr., 0,2 mol) en 50 ml. de benceno a 5 a 15°C. Aparece un precipitado de bromuro de sodio. La mezcla se agita durante 2 horas a temperatura ambiente, se filtra y después se elimina el disolvente en vacío. El residuo se destila a través de una columna de Vigreux, punto de ebullición 57 a 59^o/2 mm. Se obtiene un rendimiento de 17,7 gr. (69,1%) del compuesto del título. El espectro IR mostró las bandas esperadas.

390 Preparación de la 2-(0,0-dimetiltionofosforilimino)-3-etil-5-metil-1,3-oxazolidina. Se añade dimetil clorotiofosfato (16,1 gr., 0,1 mol) gota a gota, a 20 a 25^o, a una mezcla bien agitada de la iminoxazolidina (13,4 gr., 0,105 mol).

380550



400 e hidróxido de sodio (4,2 gr., 0,105 mol) en 100 ml. de
benzeno y 25 ml. de agua. La mezcla se agita durante -
otras 4 horas, se separan los estratos, y el estrato or-
gánico se lava y se seca. La eliminación del disolvente-
deja un residuo cristalino que se recristaliza a partir-
de éter. Punto de fusión 68 a 71°. Se obtiene un rendi-
miento de 18,0 gr. (71,4 %) del compuesto del título. El
espectro IR mostró las bandas esperadas. La estructura -
fue confirmada también por su espectro NMR.

405 Preparación de la 2-(O,S-dimetiltiolofosforilimino)-3-
etil-5-metil-1,3-oxazolidina. El compuesto tiono (200 gr.,
0,79 mol) y el yoduro de metilo (124,1 gr., 0,87 mol) se
refluyen en una mezcla de 396 ml. de benceno y 598 ml. -
de hexano durante 3 horas. El disolvente se elimina en -
410 vacio y se añade aproximadamente 1 litro de benceno seco
al residuo. La mezcla se deja reposar durante la noche -
y se filtra a través de un filtro de tierra diatomeas. Se
elimina el benceno en vacio y el residuo, un aceite ama-
415 rillo viscoso, se bombea bajo alto vacio. Se obtiene un -
rendimiento de 188,4 gr. (94,2 %). Los espectros IR y -
NMR confirmaron la estructura asignada. El producto era -
aproximadamente del 80 % puro por cromatografía de capa -
fina cuantitativa. Una muestra cromatográficamente pura -
aislada mediante cromatografía de capa fina preparativa -
420 mostró n_D^{30} 1,5172.

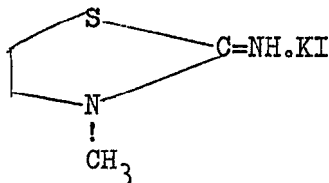
19
380550



EJEMPLO 6

Preparación del intermedio: ioduro hidrógeno de 2-imino-3-metil-tiazolidina

425



430

En un matraz de fondo redondo de 1 litro, conteniendo una barra agitadora magnética, se disuelve en 110 gr. (1,08 moles) de 2-amino-2-tiazolina en 230 ml. de metanol absoluto. A esta solución se añaden a continuación 153 gr. (1,08 moles) de ioduro de metilo. La temperatura de la reacción exotérmica se mantiene por debajo del punto de ebullición sumergiendo el matraz en un baño de agua fría.

435

La agitación a temperatura ambiente continúa durante un periodo de 70 horas aproximadamente. Dentro de este periodo, se precipita una copiosa cantidad de sólido. La mezcla de reacción se enfría en el refrigerados y se filtra en el sólido. La concentración del filtrado da una parte adicional del producto. Después del secado, se aísla un total de

440

220,9 gr. de producto crudo, punto de fusión 149 a 159°C. La recristalización de este material da 207,6 gr. de agujas largas, incoloras, punto de fusión 160,5 a 162°C.

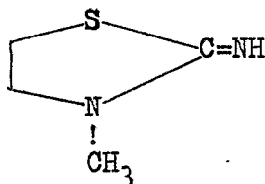
445

Rendimiento: 79% de la teoría. (Literatura, punto de fusión 159 a 160°, S. Gabriel, Ber. 22,1146 (1889).

380550'



Preparación del intermedio: 2-imino-3-metil-tiazoliolina



450

455

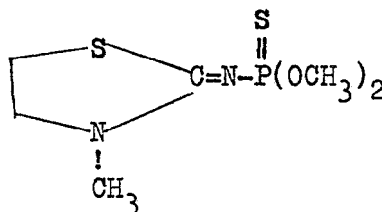
460

465

La imina libre se obtiene mezclando 66,9 gr. (0,274 moles) de ioduro hidrógeno de 2-imino-3-metiltiazolidina con 30 ml. de agua y añadiendo, con enfriamiento en un baño de hielo, 40 ml. de solución de hidróxido de sodio al 25 % (peso por peso). Se obtiene un pH de aproximadamente 10. La solución resultante se extrae continuamente con benceno durante 2 días, utilizando un aparato de extracción líquido-líquido. La solución de benceno se seca sobre sulfato de magnesio anhidroso, se filtra y se evapora el benceno. El residuo se destila a través de una columna Vigreux de 10 cm. Se recogen 21,2 gr. de producto, punto de ebullición 96 a 96,5°C/4,1 torricelli. Rendimiento: 67% de la teoría. [Literatura: punto de ebullición 119 a 120°C/20 torricelli., K.K. Kuzmina et al., Zh. Obshch., Khim., 132, 13215) (1962)]

EJEMPLO 7

2-(0,0-dimetiltiofosforilimino)-3-metiltiazolidina



470

380550



En una probeta de fondo redondo, de cuatro cuellos, de 500 ml., provista de agitador, termómetro y embudo igualador de presión, se sitúan 16,9 gr. (0,0694 moles) de ioduro de hidrógeno de 2-imino-3-metiltiazolidina, 100 -
475 ml. de benceno y 22,2 gr. (0,139 equivalentes) de solución de hidróxido de sodio al 25% (peso/peso). Esta mezcla heterogénea se agita vigorosamente según se añaden -
gota a gota 11,2 gr. (0,0694 moles) de 0,0-dimetil cloro-
tiofosfato disueltos en 30 ml de benceno. La temperatura
480 de reacción se alcanza lentamente pero no excede de los-
30°C. Después de la adición del clorotiofosfato, la agi-
tación a temperatura ambiente continúa durante un perio-
do adicional de 2 horas. La capa de benceno se separa y-
se extrae la capa acuosa 3 veces con porciones de 20 ml.
485 de benceno. Las fracciones combinadas de benceno se se-
can sobre sulfato de magnesio anhidroso, se filtran y se
evapora el benceno. El sólido residual se recristaliza -
de éter de petróleo/bencenop para dar 13,9 gr. de crista-
les incoloros, punto de fusión 89 a 93°C. Rendimiento: -
490 83% de la teoría. Con más recristalización el punto de -
fusión puede alcanzar 90 a 92,5°C.

Análisis calculado para $C_6H_{13}N_2O_2PS_2$: C, 29,99; H, 5,45;
N, 11,66; S, 26,69. Hallado: C, 29,54; H, 5,53; N, 11,61,
S, 26,51.

495 El espectro infrarrojo (pellet de KBr) mostró una fuerte

380550



banda a 1.590 cm^{-1} (C=N-vibración), y bandas fuertes a $\pm 1040\text{ cm}^{-1}$, 1020 cm^{-1} . y a 780 cm^{-1} (extensión P-O-C).

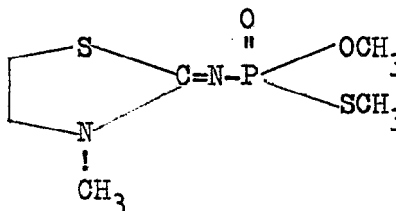
EJEMPLO 8

2-(O,O-dimetiltiofosforilimino)-3-metiltiazolidina

500 Se trata una solución de 9,5 gr. (0,082 moles) de 2-imino-3-metil-tiazolidina en 100 ml. de benceno, con 13,1 gr (0,082 equivalentes) de solución de hidróxido de sodio - al 25 % (peso/peso), A la mezcla resultante se añaden lentamente 13,1 gr. (0,082 moles) de O,O-dimetil clorotiofosfato en 30 ml. de benceno. La temperatura de reacción se mantiene por debajo de 30° con la ayuda de un baño de agua. Después del secado de la capa de benceno y después de evaporar el disolvente, permanece un sólido incoloro. La recristalización de éter de petróleo/benceno da 15,8 gr., punto de fusión 88 a 91°C . Rendimiento: 80 % de la teoría. El espectro infrarrojo de este material es idéntico al espectro obtenido del procedimiento del Ejemplo 7, anterior.

EJEMPLO 9

515 2-(O,S-dimetiltiofosforilimino)-3-metiltiazolidina



520

380550



525 Se refluje una mezcla de 120,5 gr. (0,500 moles) de 2-(0,0-dimetil-tiofosfotilimino)-3-metiltiazolidina, 400 ml. de benceno y 213 gr. (1,50 moles) de ioduro de metilo, durante 80 minutos. La mayoría del ioduro de metilo y de benceno se evaporan. El líquido amarillo pálido -
530 restante se vuelve a disolver en 500 ml. de benceno y se permite que permanezca en contacto durante toda la noche. Durante este periodo se precipita una pequeña cantidad de subproducto sólido incoloro. La solución de benceno se filtra y se evapora el disolvente. Quedan -
540 unos 113,5 gr. de un aceite viscoso, incoloro. Rendimiento: 94 % de la teoría.

Análisis Calculado para $C_6H_{13}N_2O_2PS_2$: C, 29,99; H, 5,45; N, 11,66; mol. de peso molecular 240,29. Hallado: 29,63; H, 5,76; N, 11,62; mol. de peso molecular (espectroscopia de masa), 240 (basado en ^{32}S). El espectro infrarrojo de este compuesto (película líquida) muestra una fuerte banda a 1590 cm^{-1} (C=N-vibración), una banda a 1210 cm^{-1} (P=O), y bandas a 1040 cm^{-1} y 780 cm^{-1} (extensión P-O-C).

EJEMPLO 10

Preparación del intermedio 2-[N-(cloro-O-etil-fosforotiono)-imino]-3-etil-5-metil-1,3-oxazolidina. Se disuelven 44,5 gr. de fosforotiodicloridato en 300 ml. de éter etil anhidroso. A esta mezcla se añade gota a gota a $-10^{\circ}C$,

380550 9 JU



550 una solución de 64,0 gr. de 2-imino-3-etil-5-metil-1,3-oxazolidina en 400 ml. de éter etil anhidroso. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 2 - horas. Después de filtrar, se elimina el disolvente en un evaporador rotatotio. Se obtiene 67,0 gr. (Rendimiento: 95 % de la teoría) n_D^{30} 1.5245.

Preparación de la 2-[N-(O,S-dietil fosforoditio)-imino]-3-etil-5-metil-1,3 oxazolidina. Se añade una solución de 11,0 gr. de 2-[N-cloro-O-etilfosforotiono)-imino]-3-etil-5-metil-1,3-oxazolidina en 50 ml. de tetrahidrofurano a 3,1 gr. de etanetiol y 2,0 gr. de hidróxido de sodio en polvo, en 100 ml. de tetrahidrofurano, a temperatura ambiente. La mezcla se agita durante 2 horas a 50°C. La solución se seca con $MgSO_4$, se filtra y el disolvente se elimina en un evaporador rotatotio. Se obtienen 11,0 gr. (Rendimiento: 92 % de la teoría) del compuesto del título n_D^{30} 1.5139.

EJEMPLO 11

565 Preparación de la 2-N-[O-etil-S-(4-clorofenil)fosforoditio]-imino-3-etil-5-metil-1,3-oxazolidina. Se añade una solución de 11,0 gr. de 2-[N-(cloro-O-etilfosforotiono)-imino]-3-etil-5-metil-1,3-oxazolidina en 50 ml. de tetrahidrofurano a 7,2 gr. de p-clorotiofenol y 2,0 gr. de NaOH en polvo, en 100 ml. de tetrahidrofurano. La mezcla se
570 agita durante 2 horas a 50°C. La mezcla de reacción se -

380550



575 disuelve en éter etilo y se lava 2 veces con 100 ml. de solución de NaOH al 10 % y una vez con 100 ml. de agua. La capa de éter se seca entonces sobre $MgSO_4$ anhidroso y el disolvente se elimina en un evaporador rotatorio. Se obtienen 14,7 gr. (Rendimiento: 94% de la teoría) del compuesto del título n_D^{30} 1.5753.

580 Se prepara 2-[N-(cloro-S-metilfosforotio)-imino]-3-etil-5-metil-1,3 oxazolidina en la misma forma que se describe para la 2-[N-(cloro-O-etil fosforotio)-imino]-3-etil-5-metil-1,3-oxazolidina, partiendo del S-metil tiofosfordicloródato.

EJEMPLO 12

585 Preparación de la 2-[N-(S-alil,S-metil fosforoditio) - imino]-3-etil-5-metil-1,3-oxazolidina. Se añade una solución de 15,3 gr. de 2-[N-(cloro-S-metilfosforotio)-imino]-3-etil-5-metil-1,3-oxazolidina en 50 ml. de tetrahidrofurano a 4,5 gr. de alil tiol y 2,4 gr. de hidróxido de sodio en polvo en 100 ml. de tetrahidrofurano. La mezcla se agita durante 2 horas a 50°C. La mezcla se disuelve en 590 benceno y se lava una vez con 100 ml. de solución saturada de $NaHCO_3$ y 2 veces con 100 ml. de agua. La capa orgánica se seca sobre $MgSO_4$ anhidroso y el disolvente se elimina en un evaporador rotatorio. Se obtienen 9,1 gr. (Rendimiento: 52 % de la teoría) del compuesto del título n_D^{30} 1.5607.

380550



Debe advertirse que cuando se utilizan materia-
les ópticamente puros para preparar los compuestos dentro
del alcance de este invento, se observa una variación en-
la actividad insecticida. La preparación de tales compues-
600 tos, que se creen ricos en un isómero óptico debido a la -
retención de la configuración a través de la síntesis, se-
realiza partiendo de un amino ácido ópticamente puro apro-
piado, tal como la D o L-alanina. El amino ácido se acila
a continuación con un agente acilante adecuado, tal como
605 anhídrido acético, para dar ácido N-acil amino que a con-
tinuación se reduce con hidruro de aluminio litio para -
dar un amino alcanol 2-sustituido. El amino alcanol se -
hace reaccionar con bromuro cianógeno (BrCN) en presencia
de una base, tal como hidróxido de sodio en polvo, para -
610 dar la cianamida correspondiente. El tratamiento de la -
beta-hidroxialquil cianamida con otra cantidad de hidróxi-
do de sodio promueve el cierre del anillo a la correspon--
diente imino oxazolidina. La imino oxazolidina se fosfori-
la con el adecuado cloruro ácido conteniendo fósforo en -
625 una solución, tal como benceno, en la presencia de un acep-
tor ácido tal como el hidróxido de sodio. Cuando se prepara
un compuesto tiolofósforo, la nueva disposición del com--
puesto tiolofósforo se realiza por medio de reacción con -
un ioduro alquil en un disolvente adecuado, tal como solu-
620 ción de benceno-hexano.

38055Q



El anterior procedimiento general se ilustra por las siguientes preparaciones específicas:

EJEMPLO 13

Preparación del intermedio: N-acetil-D-alanina. Se añade
625 D-alanina (25,0 gr., 0,281 moles) a 100 ml. de agua y después se enfría en un baño de hielo mientras se agita con rapidez. Se añade hidróxido de potasio (18,5 gr. de KOH - al 85 %) en 50 ml. de agua, con lentitud, dando como resultado una solución transparente. A esta solución se añaden
630 28,6 gr. de anhídrido acético con agitación vigorosa, y la mezcla se agita durante 1 hora a temperatura ambiente. La solución transparente resultante se acidifica con 23,4 ml. de ácido hidroc্লórico concentrado, se vierte en una fuente evaporadora, y se deja evaporar el disolvente
635 El concentrado se sitúa en un evaporador rotatorio y después se concentra hasta que se obtiene un semisólido viscoso que a continuación se valora con acetato de etilo. - El acetato de etilo se decanta y se seca sobre sulfato de sodio anhidroso, se filtra para eliminar los sólidos,
640 y se separa en un evaporador rotatorio para dar un aceite incoloro que cristaliza lentamente. Se obtiene un total de 35,4 gr. (96%) de producto crudo, que se utiliza sin más purificación.

Preparación del intermedio: N-etil-D-alaninol. Se disuelve
645 N-acetil-D-alanina (35,4 gr., 0,270 mol) en 350 ml. de

380550



650 tetrahidrofurano seco y 63 ml. de 4,2M de hidruato de alu-
 minio litio en éter añadido gota a gota con agitación rá-
 pida a un régimen tal que el disolvente refluya con sua-
 vidad. Después que se ha terminado la adición, se conti-
 nua el reflujo con agitación rápida durante 3 horas. Des-
 pues de enfriar la mezcla agitada en un baño de hielo, se
 añaden gota a gota 20 ml. de agua, seguidos por 20 ml. de
 solución acuosa al 25% de hidróxido de potasio, y 40 ml.
 de agua. Los sólidos precipitados se remueven por filtra-
 ción, se lavan con tetrahidrofurano, se percuelan con -
 etanol caliente y de nuevo se filtran. Los filtrados com-
 binados, se secan sobre sulfato de sodio anhidroso, y se
 separan del disolvente. El residuo aceitoso es agitado
 con tetrahidrofurano y el líquido sobrenadante se decanta,
 se filtra y se separa del disolvente, Se obtiene un ren-
 dimiento del 15,8 gr. (64 %) de un aceite ambar.

655 Preparación del intermedio: "D" 2-imino-3-etil-4-metil-
1,3-oxazolidina. 17,6 gr. (0,171 mol) de N-etil-D-alaninol
 preparados por el método arriba descrito, se disuelven en
 665 75 ml. de benceno. Se añaden 7,1 gr. de hidróxido de so-
 dio en polvo y se inicia una agitación rápida. Se añade
 gota a gota a la mezcla anterior, que ha sido enfriada -
 en un baño de hielo, una solución de 18,1 gr. de bromuro
 cianógeno disuelto en 50 ml. de benceno. Después de haber-
 se terminado la adición del bromuro cianógeno, se añade

670

380550



675 otro gr. de hidróxido de sodio en polvo y el total se agita durante 2 horas a temperatura ambiente. Los sólidos son - eliminados por filtración y el disolvente mediante un evaporador rotatorio. Se obtiene así un rendimiento de 19,0 gr. (87 %) de un aceite rojo vino que se destila en corriente de vapor al vacío en una trampa de hielo seco, - utilizando un baño de agua caliente (85°).

EJEMPLO 14

680 Preparación de la "D" 2-[N-(0,0-dimetilfosforotio)imino]-3-etil-4-metil-1,3-oxazolidina. La oxazolidina anterior (11,5 gr., 0,0898 mol) se disuelve en 100 ml. de benceno y se añaden 3,7 gr. de hidróxido de sodio en polvo. Se disuelven 14,5 gr. (0,898 mol) de 0,0-dimetil fosforotiocloridato en 25 ml. de benceno y se añaden a la mezcla anterior rápidamente agitada. La temperatura se mantiene por debajo de 45° mediante el uso de un baño de - agua. Después de la agitación durante 1/2 hora a temperatura ambiente, se añade otro gr. de hidróxido de sodio en polvo y el total se agita durante 2 horas, a temperatura-
685 ambiente. Al finalizar este periodo de tiempo, se añade - agua a la mezcla de reacción, se separa la capa de benceno y se lava la fase acuosa con benceno. Los estratos orgánicos combinados se lavan con agua, solución de cloruro de sodio saturada, y se seca sobre sulfato de sodio anhidro.
690 El disolvente se remueve mediante evaporación para
695



380550

dar 15,4 gr. (68%) de un aceite ambar que cristaliza en reposo durante la noche.

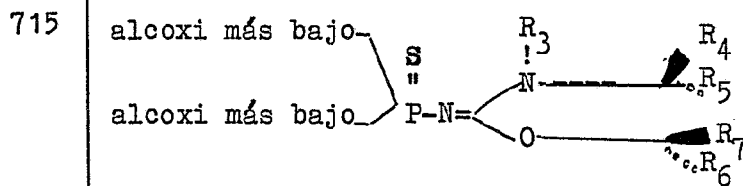
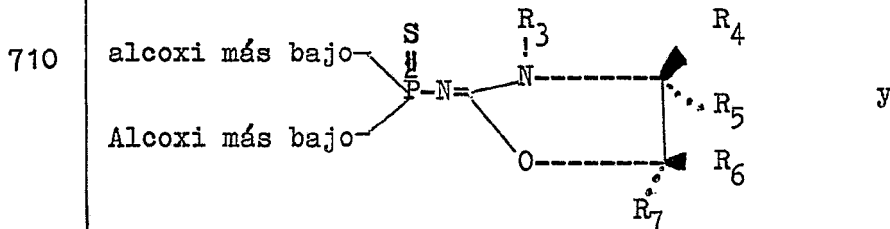
EJEMPLO 15

700 Preparación de la 2-[N-(O,S-dimetil fosforotio)imino]-3-etil-4-metil-1,3-oxazolidina. El compuesto tiono (8gr.) preparado por el procedimiento anterior en el Ejemplo 13 se disuelve en 50 ml. de benceno, se añaden 5 ml. de yoduro de metilo, y la solución se refluje durante 1 hora. - La solución es enfriada y el disolvente removido con un -

705 evaporador rotatorio, para dar un aceite ámbar n_D^{30} 1.5265.

PROCEDIMIENTO GENERAL

En general, la síntesis de los compuestos del tipo



720 empieza reaccionando un isómero cis o trans geométrica- mente puro de un epóxido simétrico, con una amina prima-

380550 9



725 ria adecuada para dar o treo o eritro-beta-aminoalcohol. El beta-aminoalcohol resultante se deja reaccionar a - continuación con bromuro cianógeno en la presencia de - hidróxido de sodio, para dar una 2-imino-1,3-oxazolidina trans o cis-4,6-disubstituida. La oxazolidina se fosfori- la entonces con un haluro de fosforil adecuado en presen- cia de hidróxido de sodio. El ejemplo siguiente es ilus- trativo del método general anterior.

EJEMPLO 16

730 Eritro-1- metil 2-etilamino propanol. A 64,3 gr, de una - solución acuosa al 70%, agitada, de etilamina, se añaden gota a gota 36,0 gr. de óxido trans-2-butenos. Se deja a - la solución en agitación durante la noche, a temperatura- ambiente, y después a 34 a 45° durante unas 7 horas apro- 735 ximadamente, y de nuevo después durante la noche a tempe- ratura ambiente.

740 La solución resultante se sitúa después breve- mente en un evaporador rotatocio a 35°, para eliminar la etilamina y la epóxido sin reaccionar. A continuación se añade (300 ml) al sistema de dos fases rápidamente agita- do con sulfato de sodio anhidroso. Se decanta el estrato- de éter y se seca sobre sulfato de magnesio anhidroso. Se elimina el éter en un evaporador rotatorio dejando 14,1 gr. de un líquido incoloro.

745 2-imino-3-etil-cis-4,5-dimetil-1,3-oxazolidina. A 13,6 gr.

380550



750 del anterior amino alcohol en 75 ml. de benceno, se añaden 4,8 gr. de hidróxido de sodio en polvo. La mezcla se enfría en un baño de hielo y se agita con rapidez durante la adición gota a gota de 12,3 gr. de bromuro cianógeno en 50 ml. de benceno. Después de la adición de 12,3 gr. de bromuro -

755 de cianógeno, se añade otro 1,0 gr. de hidróxido de sodio en polvo y la mezcla se agita durante 2 horas a temperatura ambiente. La mezcla se filtra para eliminar los sólidos y el disolvente se elimina en un evaporador rotatorio para dar 15,2 gr. de un líquido móvil ligeramente castaño.

2-N-(0,0-dimetilfosforotiono)-imino]-3-etil cis-4,5-dimetil-1,3-oxazolidina. A 14,8 gr. de la anterior oxazolidina en 75 ml. de benceno se añaden 4,2 gr. de hidróxido de sodio. La mezcla se agita con rapidez y se añade una solución de 16,8 gr. de 0,0-dimetilfosforotionocloridato en -

760 25 ml. de benceno gota a gota, de manera que la temperatura no exceda de 45°. Una vez que se ha terminado la adición del cloridato, se añade otro 0,5 gr. de hidróxido de sodio en polvo y la mezcla se agita durante un total de -

765 2,5 horas. Los sólidos se eliminan por agitación y la solución se seca sobre sulfato de magnesio anhidroso. El disolvente se elimina en un evaporador rotatorio para dar 26,1 gr. del compuesto del título en forma de aceite ligeramente ámbar.

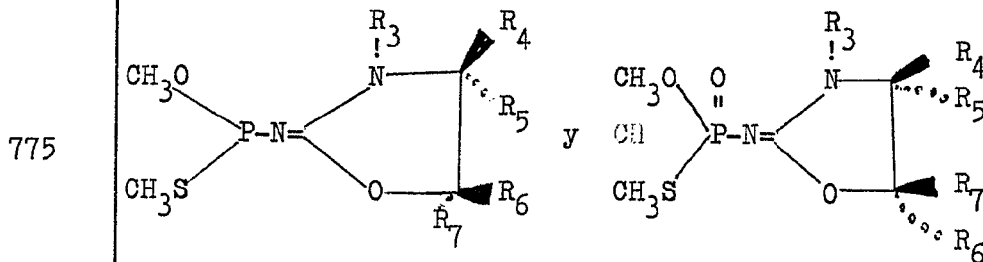
770

PROCEDIMIENTO GENERAL

380550



Los compuestos de la fórmula



780 se preparan perfectamente refluendo los compuestos tiono correspondientes con ioduro de metilo en benceno. El ejemplo siguiente es ilustrativo de este método general.

EJEMPLO 17

2-[N-(O,S-dimetilfosforotio)l-imino]-3-etil-cis-4,5-dimetil-1,3-oxazolidina.

785 Se disuelven 19,3 gr. de 2-[N-(O,O-dimetilfosforotio)l-imino]-3-etil-cis-4,5-dimetil-1,3-oxazolidina en 75 ml. de benceno, se añaden 10 ml. de ioduro de metilo y el total se refluje durante 1 hora. Al finalizar este plazo de tiempo se filtra la solución para eliminar una pequeña cantidad de sólido y el disolvente se elimina en un evaporador rotatorio para dar el compuesto del título en forma de aceite ambar rojizo.

790

EJEMPLO 18

Preparación de la 2-imino-3-iso-propilperhidro-1,3-oxacina.

795 Preparación del intermedio:etil beta-isopropil-amino propionato. A 63,3 gr. (1,07 mol) de isopropilamina en 300 ml. de etanol se añaden 110 gr. (1,1 mol) de etil crilato a 40 a 50° con agitación. La mezcla se mantiene a la tem-

380550



800 peratura del baño de vapor durante 1 hora. El disolvente se remueve a través de una columna de Vigreux en vacío y se destila el residuo. Se obtiene un rendimiento de 154,2 gr., el 91 % teórico del intermedio, punto de ebullición 68,5 a 70°/6,4 mm. El espectro IR muestra las bandas esperadas.

805 Preparación del intermedio: Isopropilamino-3-propanol. A 120 ml. de una solución 4,2 molar de hidruro de aluminio litio (19 gr., 0,5 mol) en éter se añaden 100 ml. adicionales de éter seco. Se añade una solución de etil beta-isopropilaminopropionato (95,4 gr., 0,6 mol) en 50 ml. de éter seco, gota a gota, a 15 a 25°. La mezcla se agita durante 1/2 hora a temperatura ambiente y se refluje durante 1 hora. Se añaden 19 ml. de agua lentamente a la mezcla con agitación y enfriamiento, seguidos por 19 ml. de solución de hidróxido de sodio al 15% y 57 ml. más de agua. La mezcla se agita algunos minutos, se filtra, y la torta filtro se extrae con éter. La solución de éter se seca sobre sulfato de magnesio y se separa en vacío y el residuo de destila. Se obtiene un rendimiento de 43,5 gr. (74,4%) punto de ebullición 61,5 a 63°/2,6 mm., teoría. El espectro IR confirma la estructura.

820 El amino alcohol anterior (35,1 gr., 0,3 mol) y el hidróxido de sodio en polvo (12,0 gr., 0,3 mol) se co-

380550



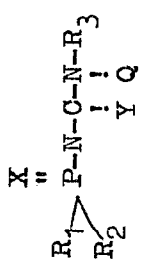
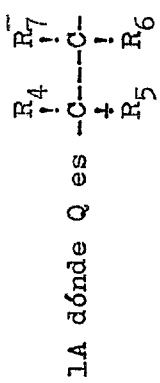
locan en 200 ml. de benceno seco. Se añade una solución de bromuro cianógeno (30,9 gr., 0,3 mol) en 100 ml. de benceno seco, con agitación a 5 a 15°. La mezcla se agita después durante 1 hora a temperatura de baño de hielo y dos horas a temperatura ambiente. Se filtra la mezcla, se trata el filtrado con $MgSO_4$, se vuelve a filtrar, y el disolvente se elimina en vacío. El residuo (43,8 gr.) muestra una fuerte banda C N a 2.200 cm^{-1} en la infrarroja. Este producto es principalmente la cianamida no ciclizada.

Se disuelven 38,8 gr. de la cianamida no ciclizada en 400 ml. de benceno, se añaden 6,0 gr. de cáustica en polvo y la mezcla se agita durante 5 horas. Se produce algún calor. La eliminación del disolvente deja un aceite. Este se destila dos veces en vacío, la segunda vez a través de una columna Vegreux. El producto se recoge a 48 a 50°/0,35 mm. No se observa banda C N en el espectro infrarrojo. Se obtiene un rendimiento de 17 gr. (43,8% sobre la base de la cianamida), de la perhidro-1,3-oxacina del título.

Las otras perhidro-1,3-oxacinas aquí descritas se preparan de forma análoga a partir de los adecuados materiales que más arriba se señalan.

La siguientes es una tabla de los compuestos representativos de los incorporados en el presente invento. Se les han asignado números de compuestos los cuales se utilizan para la identificación durante el resto de la memoria.

T A B L A I



Nº de compuesto	X	Y	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	n _D ³⁰	6 punto de fusión en °C
1	0	0	CH ₃ O	CH ₃ S	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H		Aceite amarillo
2	0	0	C ₂ H ₅	CH ₃ S	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	"	"
3	0	0	C ₂ H ₅ O	CH ₃ S	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	"	"
4	0	0	CH ₃ O	CH ₃ S	C ₂ H ₅	H	H	H	H	"	"
5	S	0	CH ₃ O	CH ₃ O	C ₂ H ₅	H	H	H	H	54-57	
6	S	0	CH ₃ O	CH ₃ O	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	1,5175	
7	0	0	CH ₃ O	CH ₃ S	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H		Aceite castaño rojo
8	0	0	C ₂ H ₅	CH ₃ S	CH ₃ OC ₂ H ₄	CH ₃	H	H	H		Aceite rojo oscuro
9	S	0	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O	CH ₃ OC ₂ H ₄	CH ₃	H	H	H	1,5078	
10	0	0	CH ₃ O	CH ₃ S	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₃	H	H	H		Aceite amarillo
11	S	0	CH ₃ O	CH ₃ O	i-C ₄ H ₉	CH ₃	H	H	H	1,5109	
12	0	0	CH ₃ O	CH ₃ S	i-C ₄ H ₉	CH ₃	H	H	H		Aceite amarillo
13	0	0	CH ₃ O	CH ₃ S	CH ₃ OC ₂ H ₄	CH ₃	H	H	H	"	"
14	S	0	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O	i-C ₄ H ₉	CH ₃	H	H	H	"	"

380550



Nº de compuesto	X	Y	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	n _D ³⁰ ó punto de fusión en °C
15	S	O	CH ₃ O	CH ₃ O	fenil	H	H	H	H	Semi-sólido
16	O	O	CH ₃ O	CH ₃ S	t-C ₄ H ₉	H	H	H	H	Semi Sólido
17	O	O	CH ₃ O	CH ₃ S	i-C ₃ H ₇	H	H	H	H	Aceite Viscoso
18	S	O	CH ₃ O	CH ₃ O	n-C ₄ H ₉	H	H	H	H	Aceite viscoso
19	O	O	CH ₃ O	CH ₃ S	n-C ₄ H ₉	H	H	H	H	Aceite Viscoso
20	S	O	CH ₃ O	CH ₃ O	t-C ₄ H ₉	HH	H	H	H	107,5-109
21	O	O	CH ₃ O	CH ₃ S	i-C ₃ H ₇	CH ₃	H	H	H	Aceite castaño rojizo
22	S	O	CH ₃ O	CH ₃ O	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	H	1,5124
23	O	O	CH ₃ O	CH ₃ S	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	H	Amarillo crudo
24	S	O	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	H	1,5022

380550



Nº de compuesto

X

Y

R₁

R₂

R₃

R₄

R₅

R₆

R₇

³⁰n_D ó punto de fusión en 20

Aceite amarillo (crudo)

25	O	O	C ₂ H ₅	CH ₃ S	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	H	1,5166
26	S	O	CH ₃ O	CH ₃ O	i-C ₃ H ₇	CH ₃	H	H	H	1,5150
27	O	O	CH ₃ O	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	1,5011
28	O	O	CH ₃ O	n-C ₃ H ₇ S	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	1,5038
29	O	O	CH ₃ O	i-C ₃ H ₇ S	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	1,5027
30	O	O	CH ₃ O	n-C ₄ H ₉ S	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	1,5139
31	S	O	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅ S	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	1,5753
32	S	O	C ₂ H ₅ O	pCl-fenil	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	1,5386
33	S	O	C ₂ H ₅ O	CH ₃ S	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	1,5358
34	S	O	C ₂ H ₅ O	p-NO ₂ fenil-O	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	1,5280
35	S	O	C ₂ H ₅ O	n-C ₃ H ₇ S	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	
36	S	O	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	H	

380550



70

Nº de Compuesto	X	Y	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	n _D ³⁰ ó punto de fusión en ºC
37	S	O	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	H	1,5563
38	S	O	CH ₃ O	CH ₃ S	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	1,5597
39	S	O	CH ₃ O	pCl-fenil-S	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	1,6163
40	S	O	C ₂ H ₅ S	C ₂ H ₅ S	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	1,5490
41	S	O	CH ₃ O	p-NO ₂ -fenil-O	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	1,5633
42	S	O	CH ₃ O	n-C ₃ H ₇ S	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	1,5524
43	S	O	CH ₃ O	n-C ₄ H ₉ S	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	1,5390
44	S	O	CH ₃ O	CH ₃ O	C ₂ H ₅	H	H	H	i-C ₃ H ₇	1,5141(L)
45	O	O	CH ₃ O	CH ₃ S	C ₂ H ₅	H	H	H	i-C ₃ H ₇	1,5178 (L)
46	S	O	CH ₃ O	CH ₃ O	C ₂ H ₅	H	H	H	i-C ₄ H ₉	69,5-71,5 (L)
47	O	O	CH ₃ O	CH ₃ S	C ₂ H ₅	H	H	H	i-C ₄ H ₉	1,5142 (L)

380550

33



Nº de Compuesto	X	Y	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	n _D ³⁰ ó punto de fusión °C
48	S	O	CH ₃ O	CH ₃ O	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃	1,5172 (L)
49	S	O	CH ₃ O	CH ₃ S	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃	1,5260 (L)
50	S	O	CH ₃ O	CH ₃ O	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃	Semi-sólido (D)
51	O	O	CH ₃ O	CH ₃ S	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃	1,5265 (D)
52	O	O	CH ₃ S	CH ₃ S	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	1,5277
53	O	O	CH ₃ S	C ₂ H ₅ S	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	1,5384
54	O	O	CH ₃ S	(CH ₃) ₂ CHO	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	1,4995
55	O	O	CH ₃ S	n-C ₃ H ₇ O	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	1,5207
56	O	O	CH ₃ S	S-C ₄ H ₉ O	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	1,5015
57	S	O	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O	CH ₃	H	H	H	H	1,5296
58	O	O	CH ₃ S	EtOCCH ₂ S	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	1,5238
59	O	O	CH ₃ S	CH ₂ =CHCH ₂ S	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	1,5607

380550



10

Nº de Compuesto	X	Y	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	n _D ³⁰ ó punto de fusión en ºC
60	O	O	CH ₃ O	CH ₃ O	CH ₂ =CHCH ₂ -	CH ₃	CH ₃	H	H	1,5097
61	O	O	CH ₃ O	CH ₃ S	CH ₂ -CHCH ₂ -	CH ₃	CH ₃	H	H	Aceite castaño tojizo
62	S	O	CH ₃ O	CH ₃ O	fenilCH ₂ -	CH ₃	H	H	H	48-57,5
63	O	O	CH ₃ O	CH ₃ S	fenilCH ₂	CH ₃	H	H	H	Aceite amarillo viscoso
64	S	O	CH ₃ O	CH ₃ O	CH ₃	H	H	H	H	1,5269
65	O	O	CH ₃ O	CH ₃ S	CH ₃	H	H	H	H	1,5339
66	S	O	CH ₃ O	CH ₃ O	C ₂ H ₅	CH ₂ =CH ₂ -	H	H	H	1,5265
67	O	O	CH ₃ O	CH ₃ S	C ₂ H ₅	CH ₂ =CH-	H	H	H	1,5304
68	O	O	CH ₃ S	CH ₂ Cl	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	1,5331
69	O	O	CH ₃ O	CH ₂ Cl	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	1,5018

380550

41



Nº de Compuesto	X	Y	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	n _D ³⁰ ó fusión
70	0	0	CH ₃ S	p-NO ₂ fenil-O	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	1,5675
71	0	0	CH ₃ S	p-NO ₂ fenil-CH ₂ O	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	1,5720
72	0	0	CH ₃ S	2,4,6-Cl ₃ fenil-OC ₂ H ₅		CH ₃	H	H	H	1,5694
73	0	0	CH ₃ S	p-CH ₃ S-fenil-O	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	1,5835
74	0	0	CH ₃ S	p-CN-fenil-O	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	1,5592
75	0	0	CH ₃ S	p-C(CH ₃)fenil-O	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	1,5436
76	0	0	CH ₃ S	2,4-Cl ₂ fenil-O	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	1,5608
77	0	0	CH ₃ S	p-Cl-fenil-O	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	1,5966
78	S	0	CH ₃ O	CH ₃ O	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₃	H	1,5187 (Cis)
79)	0	0	CH ₃ O	CH ₃ S	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₃	H	1,5250 (Cis)
80	S	0	CH ₃ O	CH ₃ O	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₃	H	1,5154 (Trans)
81	0	0	CH ₃ O	CH ₃ S	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₃	H	1,5227 (Trans)
82	0	0	ClCH ₂	C ₂ H ₅ S	C ₂ H ₅	H	H	H	H	1,5375

380550



1970

Nº de Compuesto	X	Y	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	n _D ³⁰ ó punto de fusión en °C
83	O	S	CH ₃ O	CH ₃ O	CH ₃	H	H	H	H	88-91
84	O	S	CH ₃ S	CH ₃ O	CH ₃	H	H	H	H	líquido
85	S	S	CH ₃ O	C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	Semi-sólido
86	O	S	CH ₃ S	CH ₃ O	C ₂ H ₅	H	H	H	H	líquido
87	S	S	CH ₃ O	CH ₃ O	CH ₂ CH=CH ₂	H	H	H	H	líquido
88	O	S	CH ₃ S	CH ₃ O	CH ₂ CH-CH ₂	H	H	H	H	líquido
89	O	S	CH ₃ O	CH ₃ O	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	H	H	H	H	1,5560
90	O	S	CH ₃ S	CH ₃ O	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	H	H	H	H	1,5175
91	S	S	CH ₃ O	CH ₃ O	CH ₂ CH ₂ CH	H	H	H	H	líquido
92	O	S	CH ₃ S	CH ₃ O	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H	H	H	líquido

380550



1970

n_D^{30} ó punto de fusión en °C

Nº de Compuesto	X	Y	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	n_D^{30} ó punto de fusión en °C
93	S	S	CH ₃ O	CH ₃ O	C ₅ H ₁₁	H	H	H	H	Líquido
94	S	S	CH ₃ S	CH ₃ O	C ₅ H ₁₁	H	H	H	H	Líquido
95	S	S	CH ₃ O	CH ₃ O	CH ₂ CH=CCL ₂	H	H	H	H	Líquido
96	O	S	CH ₃ O	CH ₃ O	CH ₂ CH=CCL ₂	H	H	H	H	Líquido
97	S	S	CH ₃ O	CH ₃ O	CH ₂ CH=C CH ₃	H	H	H	H	Líquido
98	S	S	CH ₃ O	CH ₃ O	CH ₂ CH-C CH ₃	H	H	H	H	Líquido
99	S	S	CH ₃ O	CH ₃ O	CH ₂ CH-CCLCH ₃ CH ₃	H	H	H	H	Líquido
100	O	S	CH ₃ S	CH ₃ O	CH ₂ CH=CCLCH ₃	H	H	H	H	Líquido
101	S	S	CH ₃ O	CH ₃ O	CH ₂ C=CH	H	H	H	H	Líquido
102	O	S	CH ₃ S	CH ₃ O	CH ₂ C 4 CH	H	H	H	H	Líquido

380550



<u>Nº de Compuesto</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>R₃</u>	<u>R₄</u>	<u>R₅</u>	<u>R₆</u>	<u>R₇</u>	<u>n_D³⁰ ó puntos de fusión en °C</u>
103	S	S	CH ₃ O	CH ₃ O	C ₄ H ₉	H	H	H	H	Líquido
104	O	S	CH ₃ S	CH ₃ O	C ₄ H ₉	H	H	H	H	Líquido
105	S	S	CH ₂ CH ₃	CH ₃ CH ₂ O	CH ₃	H	H	H	H	Líquido
106	O	S	CH ₂ CH ₃	CH ₃ S	CH ₃	H	H	H	H	Líquido
107	O	S	CH ₃ CH ₂ O	CH ₃ CH ₂ O	CH ₃	H	H	H	H	Líquido

380550



1970

1B donde Q es $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$

<u>Nº de Compuesto</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>R₃</u>	<u>n_D²⁰ ó punto de fusión en °C</u>
108	S	0	CH ₃ O	CH ₃ O	C ₂ H ₅	Sólido de punto de fusión bajo
109	S	0	CH ₃ O	CH ₃ O	CH ₂ CH=CH ₂	Sólido de punto de fusión bajo
110	0	0	CH ₃ O	CH ₃ S	i-C ₃ H ₇	Aceite viscoso
111	0	0	CH ₃ O	CH ₃ S	CH ₂ CH=CH ₂	Aceite amarillo
112	0	0	CH ₃ O	CH ₃ S	C ₂ H ₅	Aceite viscoso
113	S	0	CH ₃ O	CH ₃ O	i-C ₃ H ₇	99-102

380550



380550



Prueba de valoración sistemática. Esta prueba valora la toxicidad sistemática por absorción de la raíz y por tras-
850 lación hacia arriba del compuesto sistemático candidato. -
En las pruebas para la actividad sistemática se utilizan el ácaro de dos manchas Tetranychus urticae (Koch) y el ácido de la judía, Aphis fabae (Scop.), como plantas -
huéspedes para el ácaro de dos manchas se utilizan plan-
855 tas de judías pintas en el estado de hoja primaria. Las plantas de judía pinta se sitúan en frascos conteniendo -
200 ml. de la solución de prueba y se sostienen con tapones de algodón. Solo las raíces son sumergidas. Las solu-
860 ciones se preparan disolviendo los compuestos a probar en disolvente adecuado, por lo general acetona, y diluyendo después con agua destilada. La concentración final de acetona nunca debe exceder del 1%. Inmediatamente después -
que las plantas están situadas en la solución de prueba se infestan con las especies de prueba. Las mortalidades
865 se determinan después de 7 días. El porcentaje de muertes se determina por comparación con las plantas de control -
que se sitúan en agua destilada solamente. El valor DL_{50} es calculado utilizando procedimientos bien conocidos. Los valores DL_{50} para el ácaro de dos manchas se encuentran -
870 en la Tabla II bajo la columna 2SM-SYS, y para el ácido de la judía bajo la columna BAS.

380550



875 Como plantas huéspedes para el ácido de la judía se utiliza el Tropaeolum sp. Las plantas huéspedes son -
transplantadas a una libra de tierra tratada con el com-
puesto candidato. Inmediatamente después de ser plantadas
en el suelo tratado, las plantas son infestadas con los -
ácidos. Las concentraciones de tóxicos en el suelo varia-
ron desde 10 ppm por libra de suelo hacia abajo, hasta ob-
tener un valor DL₅₀. La mortalidad se registró después
880 de 72 horas. La comparación se hizo con las plantas de -
control colocadas en el suelo no tratado.

Pruebas de valoración insecticida. Las siguientes especies
de insectas fueron sometidas a pruebas de valoración de -
actividad insecticida.

- 885 (1) Musca domestica (Linn)
(2) Lygus Hesperus (Knight)

Partes alicuotas de los tóxicos, disueltas en un disolven-
te adecuado se diluyen en agua conteniendo un 0,002% de -
un agente empapador.

890 Spont 221^R (un polioxiéter de fenoles alquilados mezcla-
dos con sulfonatos orgánicos). Se obtiene una gama de con-
centraciones del 0,05% en disminución hasta aquella en la
que se obtiene una mortalidad del 50%. En las pruebas, pa-
ra estas especies, se situaron 10 ninfas de un mes del -
895 Lygus Hesperus en una jaula de cartón circular cerrada -
por un extremo con celofán y cubierta con una malla de -

380550



900 tela por el otro. Las concentraciones de prueba para el
Lygus Hesperus variaron desde el 0,05 %, en disminución
hasta obtener el 50% de mortalidad. Cada una de las sus-
pensiones acuosas de los compuestos candidatos se rocían
sobre los insectos a través de la malla de tela, por me-
905 dio de un rociador manual. En cada caso la mortalidad -
percentual se recoge después de las 72 horas, y se regis-
tran los valores DL_{50} expresados como porcentaje de tóxi-
co en el rociado acuoso. Los resultados se muestran en la
Tabla II debajo de la Columna LB.

910 Para la prueba de la Muca domestica se utiliza
el siguiente procedimiento. Se prepara una solución stock
conteniendo el 0,1 % por peso del tóxico, en un disolven-
te apropiado. Partes alicuotas de esta solución se combi-
nan con 1 ml. de una solución de acetona y aceite de -
cacahuete en un disco de Petri de vidrio, y se dejan se-
car. Las partes alicuotas se seleccionan para alcanzar -
915 la concentración tóxica deseada variable desde 100 mg. -
por disco de Petri a aquella en que se alcanza el 50% -
de mortalidad. Los discos de Petri se sitúan en una jaula
de cartón circular, cerrada en el fondo con papel de ce-
lofán y cubierta por la parte superior con malla de tela.
Se introducen 25 Muscas domestica en la jaula y se regis-
920 tra el porcentaje de mortalidad después de 48 horas. Los

380550



valores DL_{50} se expresan en términos de concentración percentual o yg por 25 moscas hembras. Los valores DL_{50} obtenidos en la prueba con *Musca domestica* antes mencionado se hallan en la Tabla II bajo la Columna HF.

925 Prueba sistemática: *Estigmene acrea* (Drury). Partes alícuotas del tóxico disueltas en disolvente adecuado se diluyen en agua y se sitúan en botellas de vidrio. Las concentraciones de ingrediente activo varían desde 10 partes por millón a aquella en que se obtiene la mortalidad del 50 %. *Phaseolus vulgaris*, sustentadas por tapones de algodón, se introducen en la solución de manera que las raíces y la parte mayor del tallo queden completamente sumergidas. Se aplican masas de huevos de *Estigmene acrea* (Drury) (10 a 30 huevos) en pequeños trozos de papel tela, a las hojas de la *Phaseolus vulgaris* y se dejan incubar. La mortalidad se registra después de 5 días y los valores DL_{50} se expresan como partes por millón (ppm) de tóxico en la solución acuosa. Los valores se encuentran en la Tabla II bajo la Columna SMC-Sys.

940 Los compuestos son activos también contra el *Tetranychus urticae* (Koch) (2-SM). Se utilizan plantas de *Phaseolus sp.* como planta huésped y se infestan con 50 a 75 *Tetranychus* de diversas edades. Veinticuatro horas después de la infestación se rocían al punto de riego con suspensión acuosa del tóxico. Las concentraciones de la -

945

380550



prueba varían del 0,05 % a aquella en que se obtiene la mortalidad del 50%. Los valores obtenidos en esta prueba se hallan en la Tabla II bajo las Columnas 2SM-PE y 2SM-Huevos.

950 Los compuestos son activos también contra el Aphis fabae (Scop). como óxido de contacto. Se busca el mismo procedimiento de prueba que para el Tetranychus urticae (Koch) para los Aphis fabae (Scop.) con la excepción de que se utilizan como planta huésped plantas -
955 Tropaeolum sp de aproximadamente 2 a 3 pulgadas de altura. Los valores DL_{50} obtenidos para los compuestos de este invento se muestran en la Tabla II bajo la Columna BA.

Según se ha mencionado con anterioridad, los -
960 compuestos aquí descritos producidos en la forma anteriormente descrita son compuestos fitotóxicos útiles y valiosos para controlar diversas especies de plantas. Los compuestos de este invento se prueban como herbicidas en la siguiente forma.

Prueba herbicida anterior a la emergencia. El día anterior
965 del tratamiento, se plantan semillas de diferentes especies de malas hierbas, en hileras individuales, utilizando una especie por hilera en todo lo ancho del semillero de cajón. Las semillas utilizadas son Digitaria sanguinalis (L.Scop.), Setaria glauca (L.Beauv.), Echinochloa -
970 crusgalli (L.Beauv.), Avena fatua (L.), Amaranthus retro-

380550



975 flexus (L.), Brassica juncea (L. Coss.) y Rumex crispus
(L.). Se planta abundancia de semillas para dar de un 20
al 50% de brotes por hilera, después de la emergencia, de-
pendiendo del tamaño de las plantas. Los semilleros de ca-
980 jón se riegan después de la plantación. La solución de ro-
ciamiento se prepara disolviendo 50 mg. del compuesto de
prueba en 3ml. de un disolvente tal como acetona conteni-
do un 1 % de Tween 20^R (politan monolaurato de polioxi-eti-
leno), y diluyendo con una pequeña cantidad de agua. Al -
985 día siguiente, cada semillero de cajón se rocía al régimen
de 20 libras del compuesto candidato por 80 galones de la
solución por acre. Se utiliza un atomizador para rociar la
solución de la superficie del suelo. Los semilleros de ca-
990 jón son situados en un invernadero a 80°F y se riegan con
regularidad. Dos semanas después, el grado de control de-
mala hierba se determina comparando la cantidad de germi-
nación y crecimiento de cada mala hierba de los semilleros
de cajón tratados con las malas hierbas de los diversos -
semilleros de cajón de control no tratados. El sistema de
graduación es el siguiente:

T A B L A II

RESULTADOS EVALUACION INSECTICIDA

LD-50 VALORES

Nº de Compuesto	HF (ug/25)	LB (%)	BA (%)	BAS (ppm)	SMC SYS (ppm)	2-SM		
						FE (%)	Huevos (%)	SYS (ppm)
1	3,0	0,0003	0,00008	0,008	1-3	0,00008	0,003	0,08
2	10,0	0,0008	0,0003	0,03		0,0003	0,0008	0,3
3	45,0	0,0008	0,0005	0,05		0,0008	0,003	0,4
4	5,5	0,00005	0,0001	0,008	0,8	0,00005		0,03
5	85,0	0,01	0,05	5,0		0,005	0,03	3,0
6	40,0	0,0005	0,001	0,3	>10,0	0,003	0,003	0,08
7	40,0	0,0003	0,0003	0,1	>10,0	0,0008	0,003	0,08
8	30,0	0,0005	0,0005	0,3	8,0	0,0005	0,003	0,4
9	55,0	0,05	0,01	3,0		0,03	0,03	10,0
10	7,5	0,0003	0,0003	0,08	3,0	0,0003	0,0008	0,03
11	65,0	0,01	0,03	>10,0		0,003	0,003	3,0
12	18,0	0,001	0,005	8,0	8,0	0,0008	0,003	0,3
13	14,0	0,0008	0,003	3,0	>10,0	0,0003	0,0003	0,02



970

380550

53

380550



2-SM

Nº de Compuesto	HF	IB	EA	BAS	SMC	PE	Huevos	SYS
	(ug/25)	(%)	(%)	(ppm)	(ppm)	(%)	(%)	(ppm)
14	90,0	0,05	0,03	10,0		0,01	>0,05	>10,0
15	>100,0		>0,05			>0,05	>0,05	
16	>100,0	0,005	0,03	8,0	>10,0	>0,005	>0,03	3,0
17	5,5	0,0003	0,0003	0,02		0,00008	0,0001	0,04
18	70,0	0,03	0,01	8,0		0,05	0,05	10,0
19	15,0	0,0008	0,001	0,5	3,0	0,0003	0,0003	0,2
20	>100,0		>0,05			>0,05	>0,05	
21	6,0	0,0005	0,0003	0,3	>10,0	0,0008	0,0008	0,1
22	100,0	0,05	0,03	3,0		0,03	0,03	0,8
23	18,0	0,0003	0,0008	0,3	8,0	0,0003	0,0008	0,1
24	>100,0	0,03	0,03	>10,0		>0,05	>0,05	>10,0
25	30,0	0,001	0,001	0,8	>10,0	0,001	0,003	0,5
26	>100,0	0,03	0,008	3,0		0,03	0,03	0,5
27	30,0	0,001	0,003	0,3	>10,0	0,003	0,003	0,3
28	40,0	0,008	0,003	1,0	>10,0	0,03	0,03	3,0
29	>100,0	0,03	0,03	3,0	>10,0	0,05	>0,05	8,0
30	>100,0	>0,05	0,03	8,0	>10,0	>0,05	>0,05	
31	>100,0	0,03	0,003	8,0		>0,05	>0,05	

2-SM

Nº de Compuestos	HF (ug/25)	IB (%)	BA (%)	BAS (ppm)	SMC SYS (ppm)	PE (%)	Huevos (%)	SYS (ppm)
32	>100,0	>0,05	0,003	>10,0		>0,05	>0,05	
33	>100,0	0,003	0,003	0,8	>10,0	0,005	0,03	0,8
34	100,0	0,003	0,003	>10,0		0,03	0,03	10,0
35	100,0	0,03	0,003	>10,0		>0,05	>0,05	
36								>10,0
37	>100,0	0,05	>0,05			>0,05	>0,05	
38	30,0	0,003	0,0005	0,3	8,0	0,0008	0,003	0,3
39	>100,0	0,03	0,008	>10,0		>0,05	>0,05	
40	>100,0	0,05	0,005	3,0		0,05	>0,05	
41	>100,0	0,03	0,005	>10,0		0,03	0,03	5,0
42	>100,0	0,01	0,005	3,0		0,03	0,03	3,0
43	>100,0	0,01	0,005	>10,0		0,03	0,03	3,0
44	>100,0		>0,05			>0,05	>0,05	
45	>100,0	0,003	>0,05			0,03	>0,05	10,0
46	>100,0		>0,05			>0,05	>0,05	
47	>100,0		>0,05			>0,05	>0,05	
48	20,0	0,0001	0,0001	0,03	3,0	0,003	0,003	0,3

380550



01970

2-SM

<u>Nº de Compuesto</u>	<u>HF</u> (ug/25)	<u>LB</u> (%)	<u>EA</u> (%)	<u>BAS</u> (ppm)	<u>SMC</u> <u>SYS</u> (ppm)	<u>PE</u> (%)	<u>Huevos</u> (%)	<u>SYS</u> (ppm)
49	11,0	0,0001	0,0003	0,08	3,0	0,0008	0,0008	0,3
50	30,0	0,0008	0,0008	0,1	8,0	0,0008	0,0008	0,08
51	6,0	0,0003	0,00003	0,03	3,0	0,0003	0,0003	0,05
52	7,5	0,0005	0,0003	0,3	5,0	0,0001	0,0003	0,03
53	30,0	0,001	0,0008	0,5	10,0	0,0005	0,003	0,1
54	75,0	0,01	0,003	8,0	>10,0	0,003	0,008	1,0
55	100,0	0,03	0,01	10,0		0,01	>0,05	3,0
56	>100,0	0,03	0,03	>10,0		0,005	0,03	3,0
57	>100,0		>0,05			>0,05	>0,05	
58	100,0	0,008	0,003	>10,0		0,003	>0,05	>10,0
59	50,0	0,003	0,003	5,0	8,0	0,003	0,003	,3
60	>100,0	0,05	>0,05			0,003	0,03	3,0
61	30,0	0,01	0,03	1,0	10,0	0,0005	0,003	,3
62	>100,0	>0,05	>0,05			0,03	0,05	5,0
63	75,0	0,008	>0,05			0,005	0,03	1,0
64	3,7	0,001	0,0003	0,03	1,0	0,0008	0,0008	0,3
65	1,0	0,0001	0,00003	0,005	0,3	0,0003	0,0003	0,03

380550



Nº de Compuesto	2-SM									
	HF (µg/25 l)	LB (%)	BA (%)	BAS (ppm)	SMC SYS (ppm)	FE (%)	Huevos (%)	SYS (ppm)		
66	>100,0		0,05			0,01	0,03	3,0		
67	15,0	0,001	0,003	0,08	10,0	0,0003	0,003	0,3		
68	30,0	0,003	0,0005		8,0	0,0008	0,008	1,0		
69	>100,0		>0,05			>0,05	>0,05			
70	50,0	0,008	0,003	8,0	3,0	0,005	0,03	5,0		
71	>100,0		>0,05			>0,05	>0,05			
72	40,0	>0,05	0,008	>10,0		>0,05	>0,05			
73	100,0	0,008	0,005	10,0	<10,0	0,0008	0,008	0,8		
74	100,0	0,03	0,003	10,0	10,0	0,005	0,03	3,0		
75	>100,0		>0,05			>0,05	>0,05			
76	90,0	0,05	0,005	>10,0		0,005	>0,05	>10,0		
77	>100,0	0,05	0,003	>10,0		0,003	0,03			
78	70,0	0,03	0,008	0,5		0,003	0,03			
79	30,0	0,001	0,0008	0,3		0,0008	0,001			
80	100,0	0,005	0,008	1,0		0,003	0,03			
81	8,0	0,001	0,0003			0,0003	0,0008			
82	50,0	0,005	0,0003	1,0		0,001	0,008			
83	100,0	0,03	0,008	3,0		0,03	>0,05			
84	15,0	0,0001	0,0003	0,03	5,0	0,005	0,005	3,0		

380550



380550

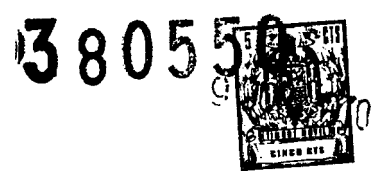


2-SM

Nº de Compuesto	HF (ug/25)	IB (%)	BA (%)	BAS (ppm)	SMC SYS (ppm)	2-SM		
						PE (%)	Huevos (%)	SYS (ppm)
85	100,0	0,01	0,03	3,0		>0,05	>0,05	>10,0
86	20,0	0,0003	0,0008	0,3		0,03	0,03	5,0
87	>100,0	>0,05	0,05	3,0		>0,05	>0,05	>10,0
88	50,0	0,003	0,003	0,3		0,05	>0,05	3,0
89	100,0	0,008	0,03	>10,0		0,03	0,03	3,0
90	40,0	0,0005	0,001	0,3	>10,0	0,003	0,003	0,08
91	100,0	0,05	>0,05			>0,05	>0,05	
92	90,0	0,008	0,008	3,0	>10,0	0,03	0,03	10,0
93	100,0	>0,05	>0,05			>0,05	>0,05	
94	80,0	0,03	0,03	8,0		>0,05	>0,05	>10,0
95	50,0	0,03	0,03	3,0	>10,0	>0,05	>0,05	8,0
96	30,0	0,03	0,008	3,0	0,8	0,008	>0,05	8,0
97	30,0	0,03	0,03	8,0		0,05	>0,05	
98	30,0	0,03	0,008	1,0	10,0	0,03	0,03	10,0
99	22,0	0,03	0,03	3,0	>10,0	0,05	>0,05	
100	20,0	0,05	0,008	3,0	3,0	0,03	>0,05	>10,0
101	30,0	0,05	>0,05			>0,05	>0,05	
102	30,0	0,01	0,003	0,8	3,0	0,003	0,008	

2-SM

Nº de Compuesto	2-SM									
	HF (ug/25)	LB (%)	BA (%)	BAS (ppm)	SMC SYS (ppm)	PA (%)	Huevos (%)	SYS (ppm)		
103	50,0	>0,05	>0,05			>0,05	>0,05			
104	40,0	>0,05	0,03	1,0		0,05	>0,05			
105	>100,0	>0,05	0,03	>10,0		>0,05	>0,05			
106		0,001	0,0003	0,1	3,0	0,003	0,003	0,3		
107	>100,0	>0,05	0,03	>10,0		>0,05	>0,05			
108	<100,0	0,003	0,003	0,3		0,008	0,008	1,0		
109	<100,0	>0,05	0,03	3,0		0,03	0,05	3,0		
110	<100,0	0,003	0,003	0,3		0,01	0,03	0,5		
111	<100,0	0,001	0,003	0,3		0,005	0,008	0,5		
112	<100,0	0,0003	0,003	0,1		0,001	0,003	<0,5		
113	<100,0		0,05			>0,05				



380550



- = daño significativo (0 al 15% de control)

+ = daño.ligero (25 al 35 % de control).

++ = Daño moderado (55 al 65 % de control).

+++ = daño sevêro o muerte (85 al 100% de control).

- 995 Se usa un índice de actividad para representar la actividad total en las 7 especies de malas hierbas. Es la suma del número de marcas más, de manera que un índice de actividad de 21 representa el control completo de todas las 7 malas hierbas.
- 1000 Prueba herbicida post-emergencia. Se plantan las semillas de 5 especies de malas hierbas incluyendo *Digitaria sanguinatis* (L. Scop.), *Echinochloa crusgallo* (L. Beauv.), *Avena fatua* (L.), *Brassica juncea* (L.Coss.) y *Rumex crispus* (L.) en semilleros de cajón, según se ha descrito en la selección previa a la emergencia. Los semilleros de cajón se sitúan en el invernadero a 72 a 85° y se riegan a diario con una regadera. Después de 10 a 14 días después de la plantación, cuando las primeras hojas de la planta de judía están casi totalmente desarrolladas y se han empezado a formar las primeras hojas trifoliadas se rocían las plantas. El rociado se prepara pesando 50 mg. del compuesto de prueba, disolviéndolo en 5 ml. de acetona conteniendo un 1% de Tween 20^R (sorbitan monolaurato de polioxietileno), y añadiendo después 5 ml. de agua. La solución
- 1005
- 1010
- 1015

380550



- 1020 se rocía sobre el follaje utilizando un atomizador. La concentración de rociado es del 0,5 % y el régimen debería ser aproximadamente de 20 LIBRAS/acre si todo el rociado fuera retenido en la planta y el suelo pero se
- 1020 pierde algún rociado por lo que se calcula que el régimen de aplicación es de aproximadamente 12,5 libras/acre.
- Se utilizan judías para detertar los defoliantes y los reguladores del crecimiento de plantas. Las judías se cortan en 2 ó 3 plantas por semillero de cajón, -
- 1025 cortando las plantas más débiles en exceso varios días - antes del tratamiento. Las plantas tratadas se llevan de nuevo al invernadero y se tiene cuidado de evitar regar con agua el follaje tratado, durante 3 días después del-
- 1030 tratamiento. Se aplica agua al suelo por medio de una - lenta corriente, de unam manguera, teniendo cuidado de no humedecer el follaje.
- Los grados de daño se recogen 14 días después del tratamiento. El sistema de clasificación es el mismo descrito antes para la prueba de pre-emergencia el que
- 1035 (-), (+), (++) y (+++) se utilizan para los diferentes grados de daño y control. Los síntomas de daño se registran también. El índice máximo de actividad para el control completo de todas las especies en la prueba de selección de post-emergencia es de 18, que representa la suma
- 1040 de las marcas más obtenida con las 6 especies de plantao

380550



utilizadas en la prueba.

1045 La concentración de un compuesto del presente
 invento que constituye una cantidad efectiva y el mejor
 modo de administración a una peste de insectos o acáridos
 o sus habitat puede determinarse fácilmente por los peri-
1050 tos en el arte del control de plagas, según los ejemplos
 de los procedimientos descritos con anterioridad. Según
 se ha mostrado, los compuestos del presente invento son -
 también útiles como herbicidas de pre-emergencia y post-
1055 emergencia, y se pueden aplicar en una variedad de formas,
 bajo diversas concentraciones. En la práctica, los com-
 puestos no formulados con un portador inerte utilizaba mé-
 todos bien conocidos para los peritos en el arte, hacién-
 dolos así adecuados para la aplicación como polvos, rocia-
1060 dos, empapadores y similares. La cantidad aplicada depende
 de la naturaleza de las semillas o plantas a controlar y -
 el grado de aplicación puede variar desde 1 a 50 libras/
 acre. Una forma particularmente ventajosa de aplicar el -
 compuesto es como una banda estrecha a lo largo de la -
 himera, montando a ésta.

1065 Descrita suficientemente la naturaleza de la -
 presente invención, se hace constar expresamente que cual-
 quier modificación de detalle que pudiera introducirse se
 considerará incluida dentro de la misma, en tanto no modi-
 fique sustancialmente sus características fundamentales.

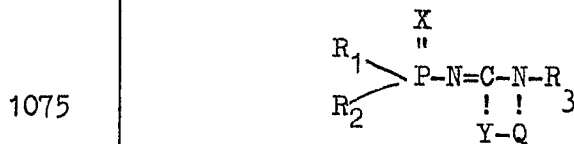
380550



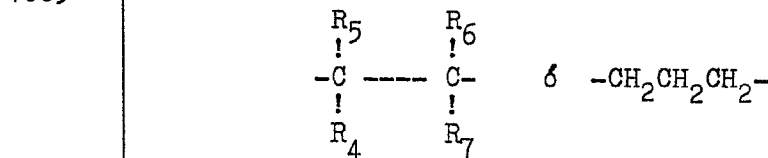
Por último, se declaran de novedad y propia invención las siguientes

REIVINDICACIONES

1070 1ª).- METODO PARA CONTROLAR PLAGAS, caracterizado esencialmente por comprender la aplicación al habitat de la plaga de una cantidad efectiva de un compuesto según la fórmula



1080 en la que X e Y son independientemente oxígeno o azufre; R₁ es alquil más bajo, alcoxi más bajo, alquiltio más bajo o fenil; R₂ es alquil más bajo, alcoxi más bajo, alquiltio más bajo, cloro alquil más bajo; carbetoxi metiltio, alil, clorofeniltio, nitrobenziloxi, fenil o fenoxi sustituido en que dichos sustituyentes son nitro, ciano, metiltio, cloro o terc-butil; R₃ es alquil más bajo, bencil, fenil, alcoxi-alquil más bajo, alquenil, cloroalquenil o 2-propinil; Q es



en donde R₄ es hidrógeno, alquil más bajo, ciclohexil o vinil; R₅, R₆ y R₇ son independientemente hidrógeno, o

1690



380550

es alcoxi más bajo; R_3 y R_4 son cada uno alquil más bajo; R_5 , R_6 y R_7 son cada uno hidrógeno; R_2 es alquiltio más bajo y X e Y son cada uno oxígeno.

1120 4ª).- METODO PARA CONTROLAR PLAGAS, según la reivindicación 3ª, caracterizado por el hecho de que R_4 es metil, R_3 es etil, R_2 es metiltio y R_1 es metoxi o etoxi.

1125 5ª).- METODO PARA CONTROLAR PLAGAS, según la reivindicación 3ª, caracterizado por el hecho de que R_1 es metoxi, R_2 es metiltio, R_3 es etil y R_4 es etil.

6ª).- METODO PARA CONTROLAR PLAGAS, según la reivindicación 3ª, caracterizado por el hecho de que R_1 es metoxi, R_2 es metiltio, R_4 es metil y R_3 es iso-butyl o sipopropil.

1130 7ª).- METODO PARA CONTROLAR PLAGAS, según la reivindicación 2ª, caracterizado por el hecho de que X e Y son cada uno oxígeno; R_1 es alcoxi más bajo; R_2 es alquiltio; R_3 es alquil más bajo; R_4 , R_5 , R_6 y R_7 son cada uno hidrógeno.

1135 8ª).- METODO PARA CONTROLAR PLAGAS, según la reivindicación 7ª, caracterizado por el hecho de que R_1 es metoxi, R_2 es metiltio y R_3 es etil, isopropil, n-butyl ó metil.

1140 9ª).- METODO PARA CONTROLAR PLAGAS, según la reivindicación 2ª, caracterizado por el hecho de que

380550



70

X e Y son cada uno oxígeno, R_1 es alquil más bajo, R_2 es alquil más bajo, R_3 y R_4 son cada uno alquil más bajo - y R_5 , R_6 y R_7 son cada uno hidrógeno.

1145 10ª).- METODO PARA CONTROLAR PLAGAS, según la reivindicación 9ª, caracterizado por el hecho de que R_1 es etil, R_2 metiltio, R_3 etil y R_4 metil.

1150 11ª).- METODO PARA CONTROLAR PLAGAS, según la reivindicación 2ª, caracterizado por el hecho de que X es azufre, Y es oxígeno, R_1 y R_2 son cada uno alcoxi más bajo, R_3 y R_4 son cada uno alquil más bajo y R_5 , R_6 y R_7 son cada uno hidrógeno.

1155 12ª).- METODO PARA CONTROLAR PLAGAS, según la reivindicación 11ª, caracterizado por el hecho de que R_1 y R_2 son cada uno metoxi y R_3 y R_4 son cada uno etil.

13ª).- METODO PARA CONTROLAR PLAGAS, según la reivindicación 2ª, caracterizado por el hecho de que X e Y son cada uno oxígeno, R_1 y R_2 son cada uno alquiltio más bajo, R_3 y R_4 son cada uno alquil más bajo y R_5 , R_6 y R_7 son cada uno hidrógeno.

1160 14ª).-METODO PARA CONTROLAR PLAGAS, según la reivindicación 13ª, caracterizado por el hecho de que R_1 y R_2 con cada uno metiltio, R_3 es etil y R_4 es metil.

1165 15ª).- METODO PARA CONTROLAR PLAGAS, según la reivindicación 2ª, caracterizado por el hecho de que X es azufre e Y es oxígeno, R_1 y R_2 son cada uno alcoxi más -

380550⁹



bajo, R₃ es alquil más bajo y R₄, R₅, R₆ y R₇ son cada uno metoxi y R₃ es metil.

1170 17ª).- METODO PARA CONTROLAR PLAGAS, según la reivindicación 2ª, caracterizado por el hecho de que X es oxígeno e Y es azufre, R₁ es alquiltio más bajo, R₂ es alcoxi más bajo, R₃ es alquil más bajo, y R₄, R₅, R₆ y R₇ son cada uno hidrógeno.


1175 18ª).- METODO PARA CONTROLAR PLAGAS, según la reivindicación 17ª, caracterizado por el hecho de que 9 R₁ es metiltio, R₂ es metoxi y R₃ es metil, etil, propil ó pentil.

1180 19ª).- METODO PARA CONTROLAR PLAGAS, según la reivindicación 2ª, caracterizado por el hecho de que X e Y son cada uno oxígeno, R₁ es alcoxi más bajo, R₂ es alquiltio más bajo, R₃ es alcoxialquil más bajo, R₄ es alquil más bajo y R₅, R₆ y R₇ son cada uno hidrógeno.

1185 20ª).- METODO PARA CONTROLAR PLAGAS, según la reivindicación 19ª, caracterizado por el hecho de que R₁ es metoxi, R₂ es metiltio, R₃ es metoxietil y R₄ es metil.

1190 21ª).- METODO PARA CONTROLAR PLAGAS, según la reivindicación 2ª, caracterizado por el hecho de que X es azufre, Y es oxígeno, R₁ es alcoxi, R₂ es alquiltio más bajo, R₃ es alquil más bajo, R₄, R₅, R₆ y R₇ son cada uno hidrógeno.

22ª).- METODO PARA CONTROLAR PLAGAS, según la -

380550⁹ 

reivindicación 21^a, caracterizado por el hecho de que R₁ es metoxi, R₂ es metiltio y R₃ es etil.

1195 23^a).- METODO PARA CONTROLAR PLAGAS, según la reivindicación 2^a, caracterizado por el hecho de que X e Y son cada uno oxígeno, R₁ es alquil más bajo, R₂ es alquiltio más bajo, R₃ es alcoxi alquil más bajo, R₄ es alquil más bajo y R₅, R₆ y R₇ son cada uno hidrógeno.

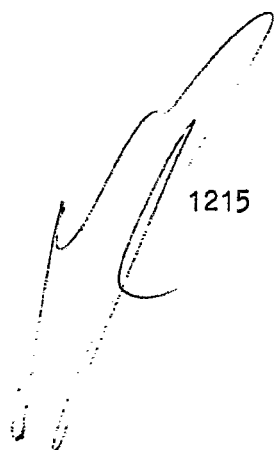
1200 24^a).- METODO PARA CONTROLAR PLAGAS, según la reivindicación 23^a, caracterizado por el hecho de que R₁ es etil, R₂ es metiltio, R₃ es metoxi etil y R₄ es metil.

1205 25^a).- METODO PARA CONTROLAR PLAGAS, según la reivindicación 2^a, caracterizado por el hecho de que X e Y son cada uno oxígeno, R₁ es alcoxi más bajo, R₂ es alquiltio más bajo, R₃ es alquenil, R₄ es alquil más bajo y R₅, R₆ y R₇ son cada uno hidrógeno.

26^a).- METODO PARA CONTROLAR PLAGAS, según la reivindicación 25^a, caracterizado por el hecho de que - R₁ es metoxi, R₂ es metiltio, R₃ es alil y R₄ es metil.

1210 27^a).- METODO PARA CONTROLAR PLAGAS, según la reivindicación 2^a, caracterizado por el hecho de que X es oxígeno, Y es azufre, R₁ es alquiltio más bajo, R₂ es alcoxi más bajo, R₃ es cloroalquenil y R₄, R₅, R₆ y R₇ con cada uno hidrógeno.

1215 28^a).- METODO PARA CONTROLAR PLAGAS, según la reivindicación 27^a, caracterizado por el hecho de que R₁



380550



es metiltio, R₂ es metoxi y R₃ es CH₂CH=CCI₂ ó CH₂CH=CCICH₃.

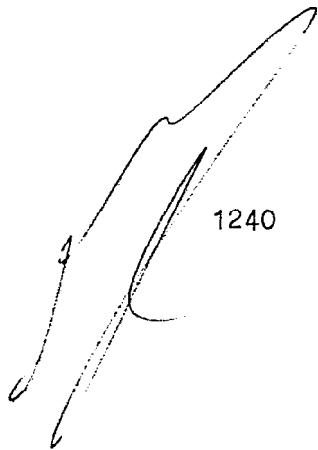
1220 29ª).- METODO PARA CONTROLAR PLAGAS, según la reivindicación 2ª, caracterizado por el hecho de X es oxígeno, Y es azufre, R₁ es alquiltio más bajo, R₂ es alcoxi más bajo, R₃ es 2-propinil y R₄, R₅, R₆ y R₇ son cada uno hidrógeno.

1225 30ª).- METODO PARA CONTROLAR PLAGAS, según la reivindicación 29ª, caracterizado por el hecho de que R₁ es metiltio y R₂ es metoxi.

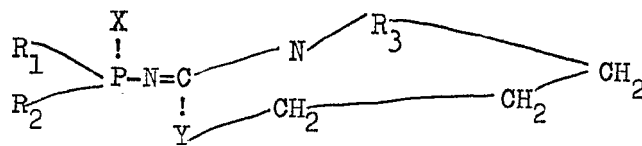
1230 31ª).- METODO PARA CONTROLAR PLAGAS, según la reivindicación 2ª, caracterizado por el hecho de que X es oxígeno, Y es azufre, R₁ es alquil más bajo, R₂ es alquiltio más bajo, R₃ es alquil más bajo, y R₄, R₅, R₆ y R₇ son cada uno hidrógeno.

32ª).- METODO PARA CONTROLAR PLAGAS, según la reivindicación 31ª, caracterizado por el hecho de que R₁ es etil, R₂ es metiltio y R₃ es metil.

1235 33ª).- METODO PARA CONTROLAR PLAGAS, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de comprender la aplicación al habitat de una cantidad efectiva de un compuesto según la fórmula



1240



380550



en la que X e Y son cada uno oxígeno o azufre, R_1 es alcoxi más bajo, R_2 es alcoxi más bajo ó alquiltio más bajo y R_3 es alquil más bajo o alquenil.

1245

34ª).- METODO PARA CONTROLAR PLAGAS, según la reivindicación 33ª, caracterizado por el hecho de que X es azufre, Y es oxígeno, R_1 es metoxi, R_2 es metoxi y R_3 es etil o alil.

35ª).- METODO PARA CONTROLAR PLAGAS.

1250

Todo ello, tal y como queda expuesto en la presente memoria descriptiva, que consta de setenta hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras y a dos espacios.

1253

Madrid, 9 de Junio 1.970

LUIS M.ª DE ZUNZUNEGUI
POR PODER