

Case 5-7416/1+2/

400823

400823



P A T E N T E

D E

I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS ESTERES DE OXADIAZOLILO" a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

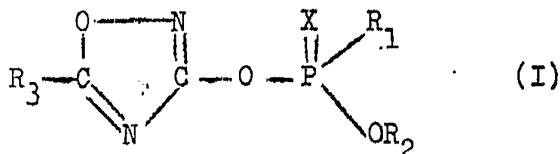
Int. Cl.²: C07F//A01N

MEMORIA DESCRIPTIVA

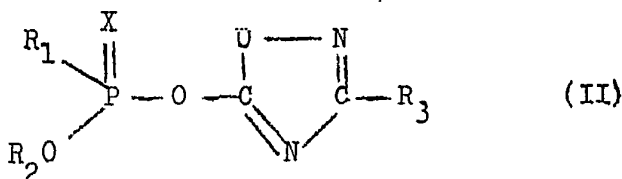
La presente invención se refiere a compuestos de oxadiazolilo a su preparación y utilización para combatir a los parásitos.

Los compuestos de oxadiazolilo corresponden a las

5. fórmulas



10. o



400823



donde

- R₁ significa alquilo, alcoxilo o fenilo,
- R₂ significa alquilo,
- R₃ significa hidrógeno, alquilo, alqueni-
lo, fenilo, bencilo, fenoxilo, alcoxi-
carbamilo o carbamilo y
- X significa oxígeno o azufre.

5.

Las cadenas de alquilo, alqueni-
lo, alquini-
lo que entran en consideración para R₁, R₂ y R₃ contienen

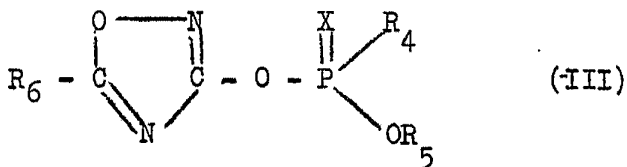
10.

de 1 a 18 respectivamente de 2 a 18 átomos de carbono (en
los radicales de alqueni-
lo respectivamente de alquini-
lo), pero de preferencia de 1 a 4 respectivamente de 2 a 4, y
pueden estar ramificadas o ser rectilíneas. Ejemplos de
tales radicales son entre otros: metilo, metoxilo, etilo,
etoxilo, propilo, propoxilo, isopropilo, n-butilo, i-buti-
lo, secubutilo, tercibutilo, alilo, crotonilo, metalilo,
propargilo, n-butinilo.

15.

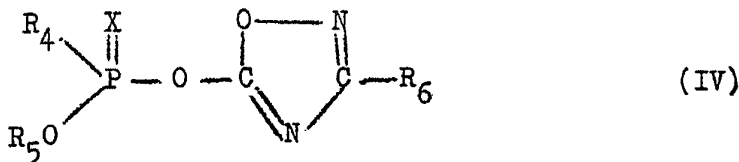
De significación especial son los compuestos de
las fórmulas

20.



o

25.



donde

- R₄ significa alquilo de 1 a 4 átomos de carbono,
alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono o fenilo,

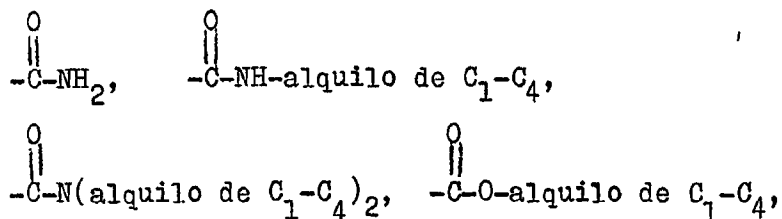
400823

= 3 =



R_5 significa alquilo de 1 a 4 átomos de carbono,
 R_6 significa alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, al-
 quenilo de 2 a 4 átomos de carbono, alquinilo de
 2 a 4 átomos de carbono,

5.



fenilo o bencilo y

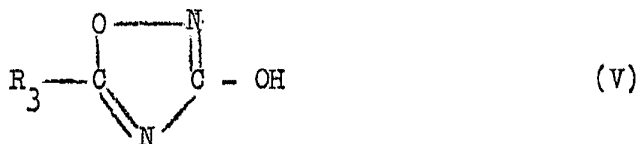
10.

X significa oxígeno o azufre.

Los compuestos de las fórmulas (I) o (II) se pre-
 paran según la invención,

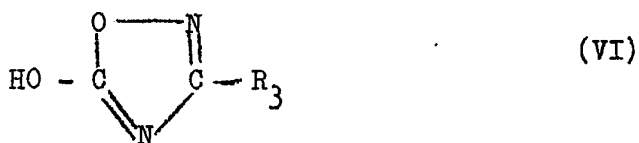
a) al hacer reaccionar en presencia de un agente ligador
 de ácido un hidroxioxadiazol de las fórmulas

15.

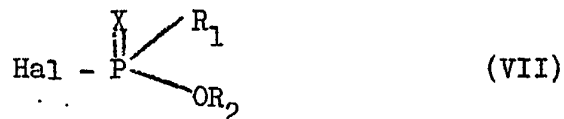


6

20.



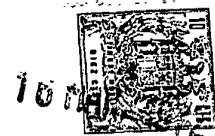
con un haluro de ácido fosfórico de la fórmula



25.

b) al llevar a reacción una sal de un hidroxioxadiazol
 de las fórmulas (V) o (VI) con un haluro de ácido fosfóri-
 co de la fórmula (VII)

En las fórmulas (V), (VI) y (VII), los símbolos R_1 ,



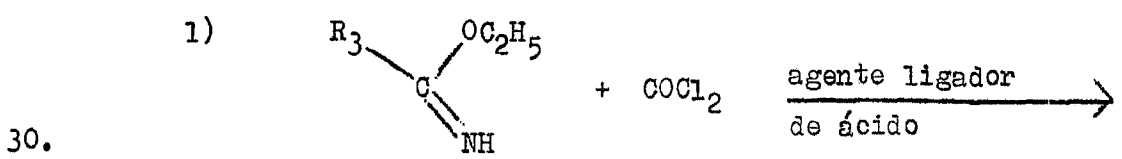
R₂, R₃ y X tienen la significación indicada bajo las fórmulas (I) o (II) y Hal se halla para F, Cl, Br o J, pero en especial para Cl o Br.

5. Como sales de hidroxidiazoles de las fórmulas (V) o (VI) son apropiados para el procedimiento según la invención por ejemplo las sales de metales monovalentes, en especial las sales de metales alcalinos.

10. Como agentes ligadores de ácido pueden entrar en consideración por ejemplo las bases siguientes: las aminas terciarias, como la trietilamina, la dimetilaniлина, la piridina, las bases de piridina, las bases inorgánicas, como los hidróxidos y los carbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos, de preferencia el carbonato sódico y el carbonato potásico.

15. Es conveniente realizar la reacción en disolventes inertes. Para ello son apropiados por ejemplo los siguientes: los hidrocarburos aromáticos, como el benceno, el tolueno, la bencina, el clorobenceno, los policlorobencenos, el bromobenceno; los alcanos clorados con de 1 a 3 átomos de carbono; los éteres, como el dioxano, el tetrahidrofurano; los ésteres, como el éster etílico de ácido acético; 20. las cetonas, como la metiletilcetona, la dietilcetona; los nitrilos, como el acetonitrilo.

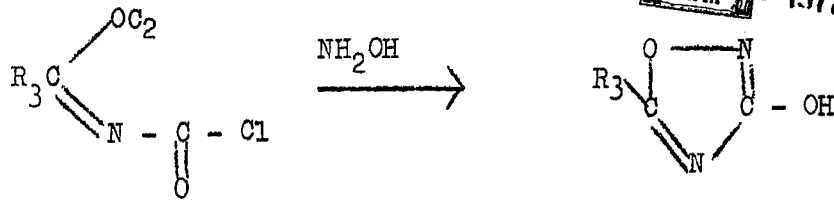
25. Las materias de partida de las fórmulas (V) o (VI) son en parte compuestos conocidos. Pueden prepararse por ejemplo según el procedimiento descrito en Comp. Rend. 26 (1), 174-177 (1965); G. Baccar y F. Mathis o según la nueva forma de síntesis siguiente.



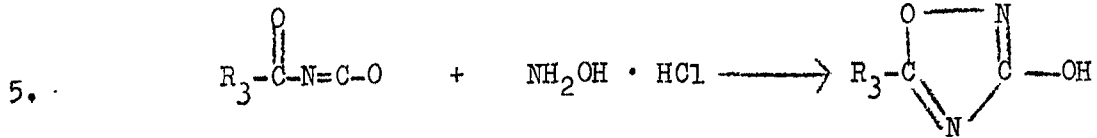
= 5 = 400823



1972



2)



En las fórmulas, R_3 tiene la misma significación que en la fórmula I.

- Las materias activas de la fórmula I son apropiadas para combatir diversos parásitos animales y vegetales. Pueden utilizarse por ejemplo como antihelmínticos, viricidas, molusquicidas, fungistáticos o bacteriostáticos, así como en parte para regular el desarrollo, como agentes de abscisión y defoliantes. Sobre todo actúan sin embargo contra todos los estadios de desarrollo, como huevos, larvas, ninfas, crisálidas y adultos de los insectos y de los representantes del orden Acarina, como ácaros y garrapatas.

- Los compuestos de la fórmula I pueden utilizarse por ejemplo contra los siguientes insectos o representantes del orden Acarina: insectos de las familias Tettigoniidae, Gryllidae, Gryllotalpidae, Blattidae, Peduviidae, Phyllocoridae, Cimicidae, Delphacidae, Aphididae, Diaspididae, Pseudococcidae, Scarabaeidae, Dermestidae, Coccinellidae, Tenebrionidae, Chrysomelidae, Bruchidae, Tineidae, Noctuidae, Lymantriidae, Pyralidae, Gulicidae, Tipulidae, Stomoxyidae, Trypetidae, Muscidae, Calliphoridae y Pulicidae, así como contra los ácaros de las familias Ixodidae, Argasidae, Tetranychidae y Dermanyssidae.



La acción insecticida o acaricida puede ensancharse considerablemente y acomodarse a circunstancias determinadas por adición de otros insecticidas y/o acaricidas.

En calidad de aditivos son aptas, por ejemplo, las materias activas siguientes, entre otras:

- 5. COMPUESTOS DE FOSFORO ORGANICOS
anhídrido de ácido bis-O,O-diethylfosfórico
(TEPP)
- 10. dimetil-(2,2,2-tricloro-1-hidroxiethyl)-fosfonato
(TRICHLORFON)
1,2-dibromo-2,2-dicloroethyl-dimethyl-fosfato
(NALED)
2,2-diclorovinil-dimethyl-fosfato
(DICHLORPHOS)
- 15. 2-metoxycarbamil-1-methylvinil-dimethyl-fosfato
(MEVINPHOS)
dimethyl-1-methyl-2-(methylcarbamoil)-vinil-fosfato cis
(MONOCROTOPHOS)
3-(dimetoxifosfiniloxi)-N,N-dimethyl-cis-crotonamida
- 20. (DICROTOPHOS)
2-cloro-2-diethylcarbamoil-1-methylvinil-dimethyl-fosfato
(PHOSPHAMIDON)
O,O-diethyl-O (o S)-2-(ethyltio)-ethyl-tiofosfato
(DEMETON)
- 25. S-(ethyltioethyl-O,O-dimethyl-ditiofosfato)
(THIOMETON)
O,O-diethyl-S-ethylmercaptometil-ditiofosfito
(PHORATE)
O,O-diethyl-S-2-(ethyltio)-ethyl-ditiofosfato
- 30. (DISULFOTON)

400823

10



- 0,0-dimetil-S-2-(etilsulfinil)-etil-tiofosfato
(OKYDEMETONMETHYL)
- 0,0-dimetil-S-(1,2-dicarboetixietil)-ditiofosfato
(MALATHION)
5. 0,0,0,0-tetraetil-S,S'-metilen-bis-ditiofosfato
(ETHION)+
- 0-etil-S,S-dipropil-ditiofosfato
- 0,0-dimetil-S-(N-metil-N-formilcarbamoilmetil)-ditio-
fosfato (FORMOTHION)
10. 0,0-dimetil-S-(N-metilcarbamoilmetil)-ditiofosfato
(DIMETHOAT)
- 0,0-dimetil-O-p-nitrofenil-tiofosfato
(PARATHION-METHYL)
- 0,0-dietil-O-p-nitrofenil-tiofosfato
(PARATHION)
15. 0-etil-O-p-nitrofenilfenil-tiofosfonato
(EPN)
- 0,0-dimetil-O-(4-nitro-m-tolil)-tiofosfato
(FENITROTHION)
20. 0,0-dimetil-O-2,4,5-triclorofenil-tiofosfato
(RONNEL)
- 0-etil-O,2,4,5-triclorofeniletal-tiofosfonato
(TRICHLORONAT)
- 0,0-dimetil-O-2,5-dicloro-4-bromofenil-tiofosfato
(BROMOPHOS)
25. 0,0-dimetil-O-(2,5-dicloro-4-yodofenil)-tiofosfato
(JODOFENPHOS)
- 4-tercibutil-2-clorofenil-N-metil-O-metilamidofos-
fato (CRUFOMAT)
30. 0,0-dimetil-O-(3-metil-4-metilmercaptofenil)-tiofos-

400823



1972

- fato (FENTHION)
- isopropilamimo-0-etil-0-(4-metilmercapto-3-metilfenil)-
fosfato
- 0,0-dietil-0-p-(metilsulfinil)-fenil-tiofosfato
(FENSULFOTHION)
- 5. 0-p-(dimetilsulfamido)-fenil-0,0-dimetil-tiofosfato
(TAMPHUR)
- 0,0,0',0'-tetrametil-0,0'-tiodi-p-fenilentiofosfato
- 0-etil-S-fenil-etil-ditiofosfonato
- 10. 0,0-dimetil-0-(alfa-metilbencil-3-hidroxicrotonil)-
fosfato
- 2-cloro-1-(2,4-diclorofenil)-vinil-dietil-fosfato
(CHLORFENVINPHOS)
- 2-cloro-1-(2,4,5-triclorofenil)-vinil-dimetil-fosfato
- 15. 0-[2-cloro-1-(2,5-diclorofenil)]-vinil-0,0-dietiltio-
fosfato
- 0,0-dietiltiofosfato de fenilglioxilonitriloxima
(PHOXIM)
- 0,0-dietil-0-(3-cloro-4-metil-2-oxo-2-H-1-benzopiran-
7-il)-tiofosfato (COUMAPHOS)
- 20. 2,3-p-dioxanditiol-S,S-bis-(0,0-dietilditiofosfato)
(DIOXATHION)
- 5-[(6-cloro-2-oxo-3-benzoxazolinil)-metil]-0,0-dietil-
ditiofosfato (PHOSALON)
- 25. 2-(dietoxifosfinilimino)-1,3-ditiolano
- 0,0-dimetil-S-[2-metoxi-1,3,4-tiadiazol-5-(4H)-onil-
(4)-metil]-ditiofosfato
- 0,0-dimetil-S-ftalimidometil-ditiofosfato
(IMIDAN)
- 30. 0,0-dietil-0-(3,5,6-tricloro-2-piridil)-tiofosfato



- 0,0-dietil-0-2-piracinil-tiofosfato
(THIONAZIN)
- 0,0-dietil-0-(2-isopropil-4-metil-6-pirimidil)-tiofos-
fato (DIAZINON)
5. 0,0-dietil-0-(2-quinoxalil)-tiofosfato
0,0-dimetil-S-(4-oxo-1,2,3-benzotriacin-3(4H)-il-metil)-
-ditiofosfato (AZINPHOSMETHYL)
- 0,0-dietil-S-(4-oxo-1,2,3-benzotriacin-3(4H)-il-metil)-
ditiofosfato (AZINPHOSAETHYL)
10. S-[4,6-diamino-s-triacin-2-il]-metil]-0,0-dimetil-ditio-
fosfato (MENAZON)
- 0,0-dimetil-0-(3-cloro-4-nitrofenil)-tiofosfato
(CHLORTHION)
- 0,0-dimetil-0 (o S)-2-(etiltioetil)-tiofosfato
15. (DEMETON-S-METHYL)
- cloruro de 2-(0,0-dimetil-fosforil-tiometil)-5-metoxi-
piron-4-3,4-diclorobencil-trifenilfosfonio
- 0,0-dietil-S-(2,5-diclorofeniltiometil)-ditiofosfato
(PHENKAPTON)
20. 0,0-dietil-0-(4-metil-cumarinil-7)-tiofosfato
(POTASAN)
- 5-amino-bis-(dimetilamido)-fosfinil-3-fenil-1,2,4-
triazol (TRIAMIPHOS)
- N-metil-5-(0,0-dimetiltiofosforil)-3-tiavaleramida
25. (VAMIDOTHION)
- 0,0-dietil-0-[2-dimetilamino-4-metilpirimidil-(6)]-
tiofosfato (DIOCTHYL)
- 0,0-dimetil-S-(metilcarbamoilmetil)-tiofosfato
(OMETHOAT)
30. 0-etil-0-(8-quinolil)-feniltiofosfonato



(OXINOTHIOPHOS)

O-metil-S-metil-amido tiofosfato

(MONITOR)

O-metil-O-(2,5-dicloro-4-bromofenil)-benzotiofosfonato

5. (PHOSVEL)

O,0,0,0-tetrapropildi tiopirofosfato

3-(dimetoxifosfiniloxi)-N-metil-N-metoxi-cis-crotona-
mida

O,0-dimetil-S-(N-etilcarbamoilmetil)-ditiofosfato

10. (ETHOAT-METHYL)

O,0-dietil-S-(N-isopropilcarbamoilmetil)-ditiofosfato

(PROTHOAT)

S-N-(1-ciano-1-metiletil)-carbamoilmetil-dietiltiol-
fosfato (CYANTHOAT)

15. S-(2-acetamidoetil)-O,0-dimetilditiofosfato

triamida de ácido hexametilfosfórico

(HEMPA)

O,0-dimetil-O-(2-cloro-4-nitrofenil)-tiofosfato

(DICAPTHON)

20. O,0-dimetil-O-p-cianofenil-tiofosfato

(CYANOX)

O-etil-O-p-cianofenil-tiofosfonato

O,0-dietil-O-2,4-diclorofenil-tiofosfonato

(DICHLORFENTHION)

25. O,2,4-diclorofenil-O-metilisopropilamido-tiofosfato

O,0-dietil-O-2,5-dicloro-4-bromofenil-tiofosfato

(BROMOPHOS-AETHYL)

dimetil-p-(metiltio)-fenil-fosfato

O,0-dimetil-O-p-sulfamidofenil-tiofosfato

30. O-[p-(p-clorofenil)-azofenil]-O,0-dimetil-tiofosfato

400823



- (AZOTHOAT)
- O-etil-S-4-clorofenil-etil-ditiofosfonato
- O-isobutil-S-p-clorofenil-etil-ditiofosfonato
- O,0-dimetil-S-p-clorofenil-tiofosfato
5. O,0-dimetil-S-(p-clorofeniltiometil)-ditiofosfato
- O,0-dietil-p-clorofenilmercaptometil-ditiofosfato
- (CARBOPHENOTHION)
- O,0-dietil-S-p-clorofeniltiometil-tiofosfato
- O,0-dimetil-S-(carboetoxi-fenilmetil)-ditiofosfato
10. (PHENTHOAT)
- O,0-dietil-S-(carbofluoroetoxi-fenilmetil)-ditiofosfato
- O,0-dimetil-S-(carboisopropoxi-fenilmetil)-ditiofosfato
15. O,0-dietil-7-hidroxi-3,4-tetrametilen-cumarinil-tiofosfato (COUMITHOAT)
- 2-sulfuro de 2-metoxi-4-H-1,3,2-benzodioxafosforina
- O,0-dietil-O-(5-fenil-3-isooxazolil)-tiofosfato
- 2-(dietoxifosfinilimino)-4-metil-1,3-ditiolano
20. óxido de tris-(2-metil-1-aciridinil)-fosfina
- (METEPA)
- S-(2-cloro-1-ftalimidoetil)-O,0-dietil-ditiofosfato
- N-hidroxinaftalimido-dietil-fosfato
- dimetil-3,5,6-tricloro-2-piridil-fosfato
25. O,0-dimetil-O-(3,5,6-tricloro-2-piridil)-tiofosfato
- S-2-(etilsulfonil)-etil-dimetiltiol-fosfato
- (DIOXYDEMETON-S-METHYL)
- dietil-S-2-(etilsulfinil)-etil-ditiofosfato
- (OKYDISULFOTON)
30. anhídrido bis-O,0-dietiltiofosfórico



(SULFOTEP)

dimetil-1,3-di-(carbometoxi)-1-propen-2-il-fosfato
dimetil-(2,2,2-tricloro-1-butiroliloxietil)-fosfonato

(BUTONAT)

- 5. O,O-dimetil-O-(2,2-dicloro-1-metoxi-vinil)-fosfato
bis-(dimetilamido)-fluorofosfato

(DIMEFOX)

cloruro de 3,4-diclorobencil-trifenil-fosfonio
dimetil-N-metoximetilcarbamoilmetil-ditiofosfato

- 10. (FORMOCARBAM)

O,O-dietil-O-(2,2-dicloro-1-cloroetoxivinil)-fosfato
O,O-dimetil-O-(2,2-dicloro-1-cloroetoxivinil)-fosfato
O-etil-S,S-difenilditiofosfato
O-etil-S-bencil-fenilditiofosfonato

- 15. O,O-dietil-S-bencil-tiol-fosfato
O,O-dimetil-S-(4-clorofeniltiometil)-ditiofosfato

(METHYLCARBOPHENOTHION)

O,O-dimetil-S-(etiltiometil)-ditiofosfato
diisopropilamino-fluorofosfato

- 20. (MIPAFox)

O,O-dimetil-S-(morfolinilcarbamoilmetil)-ditiofosfato
(MORFHOTHION)

bismetilamido-fenilfosfato
O,O-dimetil-S-(bencensulfonil)-ditiofosfato

- 25. O,O-dimetil-(S y O)-etilsulfiniletil-tiofosfato
O,O-dietil-O-4-nitrofenilfosfato

disulfuro de trietoxi-isopropoxi-bis-(tiofosfinilo)
2-óxido de 2-metoxi-4H-1,3,2-benzodioxafosforina
octametilpirofosforamida

- 30. (SCHRADAN)

400823



bis-(dimetoxitiofosfinilsulfuro)-fenilmetano

N,N,N',N'-tetrametildiamidofluorofosfato

(DIMEFOX)

O-fenil-O-p-nitrofenil-metantiofosfonato

(COLEP)

5.

O-metil-O-(2-cloro-4-tercibutil-fenil)-N-metilamido-

tiofosfato (NARLENE)

O-etil-O-(2,4-diclorofenil)-feniltiofosfonato

O,O-dietil-O-(4-metilmercapto-3,5-dimetilfenil)-tiofos-

10. fato

disulfuro de 4,4'-bis-(O,O-dimetiltiofosforiloxi)-

difenilo

O,O-di-(beta-cloroetil)-O-(3-cloro-4-metil-cumarinil-

7)-fosfato

15.

S-(1-ftalimidoetil)-O,O-dietilditiofosfato

O,O-dimetil-O-(3-cloro-4-dietilsulfamilfenil)-tiofos-

fato

O-metil-O-(2-carboisopropoxifenil)-amidotiofosfato

5-(O,O-dimetilfosforil)-6-cloro-biciclo(3.2.0)-hepta-

20. dieno-(1,5)

O-metil-O-(2-isopropoxycarbonil-1-metilvinil)-etilami-

dotiofosfato

NITROFENOLES Y DERIVADOS

4,6-dinitro-6-metilfenol, sal sódica

25.

(DINITROCRESOL)

dinitrobutilfenol, (sal 2,2',2''-triectanolamínica)

2-ciclohexil-4,6-dinitrofenol

(DINEX)

2-(1-metilheptil)-4,6-dinitrofenil-crotonato

30.

(DINOCAP)

400823



2-secubutil-4,6-dinitrofenil-3-metil-butenoato
(BINAPACRYL)

2-secubutil-4,6-dinitrofenil-ciclopropionato

2-secubutil-4,6-dinitrofenil-isopropil-carbonato
(DINOBTON)

5.

DIVERSOS

piretrina I

piretrina II

3-alil-2-metil-4-oxo-2-ciclopenten-1-il-crisantemomato
(ALLETHRIN)

10.

6-cloropiperonil-crisantemomato
(BARTHIN)

2,4-dimetilbencil-crisantemomato
(DIMETHRIN)

15.

2,3,4,5-tetrahidroftalimidometil-crisantemomato
sulfuro de 4-clorobencil-4-clorofenilo
(CHORBENSID)

6-metil-2-oxo-1,3-ditiolo-[4,5-b]-quinoxalina
(QUINOMETHIONAT)

20.

monocarboxilato de (1)-3-(2-furfuril)-2-metil-4-oxoci-
clopent-2-enil-(1)-(cis + trans)-crisantemo
(FURETHRIN)

2-pivaloil-indan-1,3-diona
(PINDON)

25.

N'-(4-cloro-2-metilfenil)-N,N-dimetilformamidina
(CHLORPHENAMIDIN)

sulfuro de 4-clorobencil-4-fluorofenilo
(FLUORBENSIDE)

30.

5,6-dicloro-1-fenoxicarbanil-2-trifluorometil-bencimi-
dazol . (FENOZAFLOR)



- sulfonato de p-clorofenil-p-clorobenceno
(OVEX)
- bencensulfonato de p-clorofenilo
(FENSON)
5. p-clorofenil-2,4,5-triclorofenilsulfona
(TETRADIFON)
- sulfuro de p-clorofenil-2,4,5-triclorofenilo
(TETRASUL)
- sulfuro de o-clorobencil-p-clorofenilo
10. (CHLORBENSIDE)
- 2-tio-1,3-ditiolo-(5,6)-quinoxalina
(THIOCHINOX)
- sulfito de prop-2-inil-(4-tercibutilfenoxi)-ciclohexilo
(PROPARGIL)
15. FORMAMIDINAS
- 1-dimetil-2-(2'-metil-4'-clorofenil)-formamidina
(CHORPHENAMIDIN)
- 1-metil-2-(2'-metil-4'-clorofenil)-formamidina
- 1-metil-2-(2'-metil-4'-bromofenil)-formamidina
20. 1-metil-2-(2',4'-dimetilfenil)-formamidina
- 1-n-butil-1-metil-2-(2'-metil-4'-clorofenil)-formamidina
- 1-metil-1-(2'-metil-4'-cloranilino-metileno)
- 2-(2"-metil-4"-clorofenil)-formamidina
- 1-n-butil-2-(2'-metil-4'-clorofenil-imino)-pirrolidina
25. UREAS
- N-2-metil-4-clorofenil-N',N'-dimetil-tiourea
- CARBAMATOS
- 1-naftil-N-metilcarbamato
(CARBARYL)
30. 2-butinil-4-clorofenilcarbamato



- 4-dimetilamino-3,5-xilil-N-metilcarbamato
- 4-dimetilamino-3-tolil-N-metilcarbamato
(AMINOCARB)
- 4-metiltio-3,5-xilil-N-metilcarbamato
5. (METHIOCARB)
- 3,4,5-trimetilfenil-N-metilcarbamato
- 2-clorofenil-N-metilcarbamato
(CPMC)
- 5-cloro-6-oxo-2-norbonan-carbonitril-O-(metilcarbamoil)-
10. -oxima
- 1-(dimetilcarbamoil)-5-metil-3-pirazolil-N,N-dimetil-
carbamato (DIMETILAN)
- 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranil-N-metilcarbamato
(CARBOFURAN)
- 15. 2-metil-2-metiltio-propionaldehido-O-(metilcarbamoil)-
oxima (ALDICARB)
- 8-quinaaldil-N-metilcarbamato y sus sales
- 2-isopropil-4-(metilcarbamoiloxi)-carbanilato de metilo
- m-(1-etilpropil)-fenil-N-metilcarbamato
- 20. 3,5-di-tercibutil-N-metilcarbamato
- m-(1-metilbutil)-fenil-N-metilcarbamato
- 2-isopropilfenil-N-metilcarbamato
- 2-secubutilfenil-N-metilcarbamato
- m-tolil-N-metilcarbamato
- 25. 2,3-xilil-N-metilcarbamato
- 3-isopropilfenil-N-metilcarbamato
- 3-tercibutilfenil-N-metilcarbamato
- 3-secubutilfenil-N-metilcarbamato
- 3-isopropil-5-metilfenil-N-metilcarbamato
- 30. (PROMECARB)

400823



- 3,5-diisopropilfenil-N-metilcarbamato
2-cloro-5-isopropilfenil-N-metilcarbamato
2-cloro-4,5-dimetilfenil-N-metilcarbamato
2-(1,3-dioxolan-2-il)-fenil-N-metilcarbamato
5. (DIOXACARB)
2-(4,5-dimetil-1,3-dioxolan-2-il)-fenil-N-metilcarbamato
2-(1,3-dioxolan-2-il)-fenil-N,N-dimetilcarbamato
2-(1,3-ditiolan-2-il)-N,N-dimetilcarbamato
2-(1,3-ditiolan-2-il)-fenil-N,N-dimetilcarbamato
10. 2-isopropoxifenil-N-metilcarbamato
(ARPROCARB)
2-(2-propiniloxi)-fenil-N-metilcarbamato
3-(2-propiniloxi)-fenil-N-metilcarbamato
2-dimetilaminofenil-N-metilcarbamato
15. 2-dialilaminofenil-N-metilcarbamato
4-dialilamino-3,5-xilil-N-metilcarbamato
(ALLYXICARB)
4-benzotienil-N-metilcarbamato
2,3-dihidro-2-metil-7-benzofuranil-N-metilcarbamato
20. 3-metil-1-fenilpirazol-5-il-N,N-dimetilcarbamato
1-isopropil-3-metilpirazol-5-il-N,N-dimetilcarbamato
(ISOLAN)
2-dimetilamino-5,6-dimetilpirimidin-4-il-N,N-dimetilcarbamato
25. 3-metil-4-dimetilaminometileniminofenil-N-metilcarbamato
3-dimetilamino-metileniminofenil-N-metilcarbamato
(FORMETANATE) y sus sales
1-metiltio-etilimino-N-metilcarbamato
30. (METHOMYL)

400823

= 18 =

16 MAR



- 2-metilcarbamoiloximino-1,3-ditiolano
5-metil-2-metilcarbamoiliximino-1,3-oxitiolano
2-(1-metoxi-2-propoxi)-fenil-N-metilcarbamato
2-(1-butan-3-il-oxi)-fenil-N-metilcarbamato
5. 1-dimetilcarbamil-1-metiltio-O-metilcarbamil-formoxima
1-(2'-cianoetiltio)-O-metilcarbamil-acetaldoxima
1-metiltio-O-carbamil-acetaldoxima
O-(3-secubutilfenil)-N-feniltio-N-metilcarbamato
2,5-dimetil-1,3-ditiolan-2-(O-metilcarbamil)-aldoxima
10. O,2-difenil-N-metilcarbamato
2-(N-metilcarbamil-oximino)-3-cloro-biciclo[2.2.1]heptano
2-(N-metilcarbamil-oximino)-biciclo[2.2.1]heptano
3-isopropilfenil-N-metil-N-cloroacetil-carbamato
3-isopropilfenil-N-metil-N-metiltiometil-carbamato
15. O-(2,2-dimetil-4-cloro-2,3-dihidro-7-benzofuranil)-N-metilcarbamato
O-(2,2,4-trimetil-2,3-dihidro-7-benzofuranil)-N-metilcarbamato
O-naftil-N-metil-N-acetil-carbamato
O-5,6,7,8-tetrahidronaftil-N-metil-carbamato
3,4-dimetilfenil-N-metilcarbamato
20. 2-ciclopentil-N-metilcarbamato
3-isopropil-4-metiltio-fenil-N-metilcarbamato
3,5-dimetil-4-metoxi-fenil-N-metilcarbamato
3-metoximetoxi-fenil-N-metilcarbamato
3-aliloxifenil-N-metilcarbamato
25. 2-propargiloximetoxi-fenil-N-metil-carbamato
2-liloxifenil-N-metilcarbamato
4-metoxicarbonilamino-3-isopropilfenil-N-metil-carbamato
3,5-dimetil-4-metoxicarbonilamino-fenil-N-metil-carbamato
2-gamma-metiltiopropilfenil-N-metil-carbamato
30. 3-(alfa-metoximetil-propenil)-fenil-N-metil-carbamato



- 2-cloro-5-tercibutil-fenil-N-metil-carbamato
4-(metil-proparfilamino)-3,5-xilil-N-metil-carbamato
4-(metil-gamma-cloralilamino)-3,5-xilil-N-metil-carbamato
4-(metil-beta-cloralilamino)-3,5-xilil-N-metil-carbamato
5. 1-(beta-etoxicarboniletil)-3-metil-5-pirazolil-N,N-dime-
til-carbamato
3-metil-4-(dimetilamino-metilmercapto-metilenimino)-fe-
nil-N-metilcarbamato
clorhidrato de 1,3-bis-(carbamoyltio)-2-(N,N-dimetilami-
no)-propano
10. 5,5-dimetilhidrorresorcinoldimetilcarbamato
2-[etil-propargilamino]-fenil-N-metilcarbamato
2-[metil-propargilamino]-fenil-N-metilcarbamato
2-[dipropargilamino]-fenil-N-metilcarbamato
15. 4-[dipropargilamino]-3-tolil-N-metilcarbamato
4-[dipropargilamino]-3,5-xilil-N-metilcarbamato
2-[alil-isopropilamino]-fenil-N-metilcarbamato
3-[alil-isopropilamino]-fenil-N-metilcarbamato

HIDROCARBUROS CLORADOS

20. gamma-hexaclorociclohexano
(GAMMEXANE, LINDAN, GAMMA-HCH)
1,2,4,5,6,7,8,8-octacloro-3alfa-4,7,7alfa'-tetrahidro-
4,7-metilenindano (CHLORDAN)
1,4,5,6,7,8,8-heptacloro-3alfa-4,7,7alfa-tetrahidro-
4,7-metilenindano (HEPTACHLOR)
25. 1,2,3,4,10,10-hexacloro-1,4,4alfa,5,8,8alfa-hexahidro-
endo-1,4-exo-5,8-dimetanonaftalina (ALDRIN)
1,2,3,4,10,10-hexacloro-6,7-epoxi-1,4,4alfa,5,6,7,8,8al-
fa-octahidro-exo-1,4-endo-5,8-dimetanonaftalina
30. (DIELDRIN)



1,2,3,4,10,10-hexacloro-6,7-epoxi-1,4,4alfa,5,6,7,8,8alfa-octahidro-endo-endo-5,8-dimetanonaftalina

(ENDRIN)

- Además, los nuevos compuestos de la fórmula I poseen propiedades nematocidas y pueden utilizarse por ejemplo para combatir los siguientes nemátodos parásitos de las plantas: las especies de *Meloidogyne*, las especies de *Herodera*, las especies de *Ditylenchus*, las especies de *Pratylenchus*, las especies de *Pratylenchus*, las especies de *Anguina*, las especies de *Helicotylenchus*, las especies de *Tylenchorhynchus*, las especies de *Radopholus*, las especies de *Belonolaimus*, las especies de *Trichodorus*, las especies de *Longidorus*, las especies de *Aphelenchoides*, las especies de *Xiphinema*.
- Los compuestos de la fórmula I muestran junto a las propiedades arriba citadas, en dosis de utilización muy bajas, asimismo una actividad favorable frente a los representantes del grupo Thallaphyta. Así, algunos de estos compuestos muestran acción bactericida. Sin embargo son sobre todo activos frente a los hongos, en especial contra los hongos fitopatógenos que pertenecen a las clases, órdenes o bien especies siguientes:
- Oomicetos, como especies de *Plasmodiophora*, especies de *Aphanomyces*, especies de *Pythium*, especies de *Phytophthora* (*Phytophthora infestans*, *Phytophthora cactorum*), especies de *Plasmopara* (*Plasmopara viticola*), especies de *Bremia* (*Bremia lactucae*), especies de *Peronospora* (*Peronospora tabacina*), especies de *Pseudoperonospora* (*Pseudoperonospora humuli*).



- Zigomicetos, como las especies de Rhizopus.
- Ascomicetos, como Eurotiales, por ejemplo especies de Aspergillus, especies de Penicillium (Penicillium digitatum, Penicillium italicum), Taphrinales, por ejemplo especies de Taphrina (Taphrina deformans), Erysiphales, por ejemplo especies de Erysiphe (Erysiphe cochoracearum, Erysiphe graminis, Podosphaera leucotricha), especies de Sphaerotheca (Sphaerotheca pannosa), especies de Uncinula (Uncinula necator),
- 5.
- 10.
- Helotiales, como especies de Monilinia (Monilinia [Sclerotinia] fruticola, Monilia laxa), especies de Diplocarpon (Diplocarpon rosae),
- 15.
- especies de Pseudopeziza, Sphaeriales, como especies de Nectria (Nectria galligena), especies de Ceratocystis,
- Pseudosphaeriales, como especies de Venturia (venturia inaequalis), especies de Mycosphaerella, especies de Ophiobolus (Ophiobolus graminus), especies de Cochliobolus (Helminthosporium miyabeanus), especies de Cercospora (Cercospora beticola, Cercospora musae).
- 20.
- Basidiomicetos, como Aphylllophorales, por ejemplo especies de Pellicularia (Pellicularia filamentosa = [Rhizoctonia solani]), Uredinales, por ejemplo especies de Puccinia (Puccinia triticina), especies de Uromyces (Uromyces phaseoli), especies de Hemileia (Hemileia vastatrix), especies de Cronartium (Cronartium ribicola),
- 25.
- 30.

400823



especies de Phragmidium (Phragmidium subcortici-
cium), especies de Gymnosporangium.

Denteromicetos = (Fungi imperfecti)

5. por ejemplo, especies de Piricularia (Piricularia oryzae), especies de Corinespora, especies de Thielaviopsis, especies de Glasterosporium, especies de Botrytis (Botrytis cinerea), especies de Cladosporium, especies de Alternaria (Alternaria solani), especies de
10. Verticillium (Verticillium albo-atrum), especies de Phialophora, Melanconiales, por ejemplo especies de Colletotrichum, especies de Fusarium (Fusarium oxysporum, Fusarium nivale), especies de Gloeosporium (Gloeosporium frutigenum), Sphaeropsidales, por ejemplo especies de Septoria (Septoria apicola), especies de Diplodia (Diplodia natalensis), Mycelia sterilia, por ejemplo especies de Sclerotium (Sclerotium rolfsii).
15. Los compuestos de la fórmula I muestran asimismo una acción fungitóxica a los hongos, que atacan las plantas del suelo, y producen en parte traqueomicosis, como por ejemplo Fusarium cubense, Fusarium dianthi, Verticillium albo-atrum y Phialophora cinereceus.
20. Además, las nuevas materias activas pueden utilizarse para el tratamiento de las semillas, los frutos, los tubérculos, etc., con el fin de protegerlos de las infecciones micóticas, por ejemplo por hongos necróticos de cualquier clase, como
25. Ustilaginales, por ejemplo las especies de Ustilago,
- 30.

400823

- 23 -



(Ustilago avenae), las especies de Tilletia (Tilletia tritici), las especies de Urocystis y Tubiricinia y las especies de Phoma (Phoma betae).

- Gracias a sus propiedades biocidas, los compuestos de la fórmula I son apropiados para la desinfección y para la protección de materiales de clases diferentes, del ataque mediante bacterias y hongos. Para ello se muestra especialmente ventajoso que los compuestos de la fórmula I no muestren efectos secundarios tóxicos con respecto a los animales de sangre caliente en las concentraciones, que son necesarias para la desinfección y la protección de materiales.
5. de la fórmula I son apropiados para la desinfección y para la protección de materiales de clases diferentes, del ataque mediante bacterias y hongos. Para ello se muestra especialmente ventajoso que los compuestos de la fórmula I no muestren efectos secundarios tóxicos con respecto a los animales de sangre caliente en las concentraciones, que son necesarias para la desinfección y la protección de materiales.
10. de la fórmula I son apropiados para la desinfección y para la protección de materiales.

- Los compuestos de la fórmula I pueden formularse además de con los insecticidas y acaricidas citados asimismo con otros fungicidas, fungistáticos o bacteriostáticos en diferentes proporciones de mezcla, con lo cual se origina mezclas de compuestos ventajosos frente a los componentes unitarios. Para la formulación con las materias activas de la fórmula I son apropiados por ejemplo acetato de dodecilguanidina
15. de la fórmula I son apropiados para la desinfección y para la protección de materiales.

20. (DODINE)
pentacloronitrobenceno
(QUINTOZENE),
pentaclorofenol
(PCP),
25. 2-(1-metil-n-propil)-4,6-dinitrofenil-2-metilcrotonato
(BINAPACRYL),
2-(1-metil-n-heptil)-4,6-dinitrofenilcrotonato
(DINOCAP),
2,6-dicloro-4-nitroanilina
30. (DICHLORAN),



- 2,3,5,6-tetracloro-benzoquinona-(1,4)
(CHLORANIL),
- 2,3-dicloro-naftoquinona-(1,4)
(DICHLONE),
5. N-(triclorometiltio)-ftalimida
(FOLPET),
- N-(triclorometiltio)-ciclohex-4-en-1,2-dicarboximida
(CAPTAN),
- N-(1,1,2,2-tetracloroetiltio)-ciclohex-4-en-1,2-dicar-
10. boximida (CAPTAFOL),
- N-metilsulfonal-N-triclorometiltio-cloroanilina,
N'-diclorofluorometiltio-N-dimetil-N'-fenilsulfamida
(DICHLORFLUAMID),
- O-etil-S-bencil-fenilditiofosfato,
15. O,O-dietil-S-bencil-tiofosfato,
etilen-1,2-bis-ditiocarbamato disódico
(NABAM),
- etilen-1,2-bis-ditiocarbamato de zinc
(ZINEB),
20. etilen-1,2-bis-ditiocarbamato de manganeso (II)
(MANEB),
- disulfuro de tetrametiltiurano
(THIRAM),
- 1-oxi-3-acetil-6-metil-ciclohexen-(5)-diona-(2,4)
25. (ACIDO DEHIDROACETICO),
- 8-hidroxiquinolina
(8-QUINOLINOL),
- 2-dimetilamino-6-metil-5-n-butyl-4-hidroxi-pirimidina,
metil-N-bencimidazol-2-il-N-(butylcarbamoil)-carbamato
30. (BENOMYL),



- 2-etilamino-6-metil-5-n-butyl-4-hidroxi pirimidina,
2,3-diciano-1,4-ditia-antraquinona
(DITHIANON),
2-(4-tiazolil)-bencimidazol,
5. 3,5-dimetiltetrahidro-1,3,5-tiadiacin-2-tiona
(DAZOMET),
2,3-dihidro-5-carboxanilido-6-metil-1,4-oxatina,
alcohol pentaclorobencílico.

10. Los compuestos de la fórmula I pueden emplearse solos o junto con vehículos apropiados y/o materias suplementarias apropiadas. Los vehículos apropiados y las materias suplementarias apropiadas pueden ser sólidos o líquidos y corresponden a las materias usuales en la técnica de las formulaciones, como, por ejemplo, materias naturales o regeneradas, disolventes, dispersantes, humectantes, fijadores, espesantes, aglomerantes y/o abonos.

15. Para la aplicación, los compuestos de la fórmula (I) pueden elaborarse en forma de agentes de espolvorco, concentrados de emulsión, granulados, dispersantes, sprays, soluciones o suspensiones en la formulación usual, que pertenece al conocimiento común de la técnica de las aplicaciones. Cabe citar además los "cattle dips" o baños de ganado y los "spray races" o pasos de rociadura, en los que se emplean preparaciones acuosas.

20. La preparación de agentes de esta invención se realiza en forma de por sí conocida, por mezcla y/o molturación íntimas de las materias activas de la fórmula I con las materias de vehículo apropiadas, eventualmente con adición de dispersantes o disolventes que sean inertes respecto a las materias activas, las materias activas pueden
25.
30.



presentarse y utilizarse en las formas de elaboración siguientes:

Formas de preparación sólidas: Agentes de espolvoreo, agentes de esparcimiento, granulados, granulados de envoltura, granulados de impregnación y granulados homogéneos;

5.

Formas de preparación líquidas:

10. a) concentrados de materia activa dispersables en agua: Polvos para aspersion (povos humectables), pastas, emulsiones;

b) soluciones

15. Para la preparación de las formas de elaboración sólidas (agentes de espolvoreo, agentes de esparcimiento), se mezclan las materias activas con materias de vehículo sólidas. En calidad de materias de vehículo pueden entrar en consideración por ejemplo caolín, talco, bol, loes, creta, piedra caliza, calgrita, ataclay, dolomita, tierra de diatomeas, ácido silícico precipitado, silicatos alcalino-térreos, silicatos de aluminio sódicos y potásicos (feldspatos y mica), los sulfatos de calcio y de magnesio, óxido de magnesio, materias sintéticas molidas, abonos, como sulfato amónico, fosfato amónico, nitrato amónico, urea, productos vegetales molidos, como harina de cereales, harina de corteza de árbol, serrín de madera y harina de cáscara de nuez, polvo de celulosa, residuos de las extracciones de vegetales, carbón activo, etc., separadamente o

20.

25.

30. en mezcla entre sí.



5. Los granulados pueden prepararse muy sencillamente, disolviendo una materia activa de la fórmula I en un disolvente orgánico, aplicando la solución así obtenida a un mineral granulado, por ejemplo, atapulgita, SiO_2 , granicalcio, bentonita, etc., y evaporando luego el disolvente orgánico.

10. También pueden prepararse granulados de polímeros, para lo cual se mezclan las materias activas de la fórmula I con compuestos polimerizables (urea/formaldehído; diciandiamida/formaldehído; melamina/formaldehído u otros), y a continuación se efectúa una polimerización conservadora, que deja intactas las substancias activas y en la que, durante la formación del gel todavía, se realiza la granulación.

15. Más favorable es impregnar con las materias activas, en forma, por ejemplo, de soluciones (en un disolvente de punto de ebullición bajo), granulados listos de polímeros porosos (urea/formaldehído, poliacrilonitrilo, poliéster u otros), de superficie determinada y relación favorable y determinable previamente de adsorción/desorción y expulsar luego el disolvente.

20. Tales granulados de polímeros pueden también esparcirse en forma de microgranulados, preferentemente con peso específico aparente de 300 g a 600 g por litro, por medio de espolvoreadores. El espolvoreo sobre zonas extensas de cultivo de plantas útiles puede realizarse con ayuda de aviones.

25.

Los granulados son asequibles también por compactación del material de vehículo con las materias activas y las suplementarias y desmenuzamiento consecutivo.

30. A estas mezclas pueden agregarse además suplementos estabilizadores de la materia activa y/o materias no



iónicas, anionactivas y cationactivas, que mejoren por ejemplo la adherencia de las materias activas a las plantas y a las partes de los vegetales (fijadores y adhesivos) y/o aseguren mejor humectabilidad (humeotantes) y mejor dispersabilidad (dispersantes).

5.

Pueden entrar en consideración, por ejemplo, las materias siguientes: mezcla de oleina y cal, derivados de celulosa (metilcelulosa, carboximetilcelulosa, etc.), éteres hidroxietilenglicólicos de mono- y di-alquifenoles con

10.

5 a 15 radicales de óxido de etileno por molécula y 8 ó 9 átomos de carbono en el radical de alquilo, ácido ligninsulfónico y sus sales alcalinas y aloalinotérreas, éteres polietilenglicólicos (Carbowaxes), éteres poliglicólicos de alcohol graso con 5 a 20 radicales de óxido de etileno por

15.

molécula y 8 a 10 átomos de carbono en la parte de alcohol graso, productos de condensación de óxido de etileno, óxido de propileno, polivinilpirrolidonas, alcoholes polivinílicos, productos de condensación de urea/formaldehído, así como productos de látex.

20.

Los concentrados de materia activa dispersables en agua, es decir los polvos para aspersiones (polvos humectables), las pastas y los concentrados de emulsión, constituyen agentes que pueden diluirse con agua hasta cualquier concentración que se desee. Constan de materia activa,

25.

materia de vehículo, eventuales aditivos que estabilicen la materia activa, sustancias tensioactivas y agentes antiespumantes y eventualmente disolventes.

30.

Los polvos para aspersiones (polvos humectables) y las pastas se obtienen mezclando y moliendo hasta homogeneidad las materias activas con agentes dispersantes y ma-



- terias de vehículo pulverulentas, en dispositivos apropiados. En calidad de materias de vehículo entran en consideración, por ejemplo, las que se han empleado antes para las formas de preparación sólidas. En muchos casos es ventajoso emplear mezclas de diversas materias de vehículo. En
5. En calidad de dispersantes pueden emplearse por ejemplo: productos de condensación de naftalina sulfonada y derivados de naftalina sulfonada con formaldehído, productos de condensación de naftalina o bien de los ácidos naftalinsulfónicos con fenol y formaldehído, así como sales alcalinas, amónicas y alcalinotérreas de ácido ligninsulfónico, otros sulfonatos alquilarílicos, sales alcalinas y alcalinotérreos del ácido dibutilnaftalinsulfónico, sulfatos de alcohol
10. graso, como las sales de hexadecanoles, heptadecanoles u octadecanoles sulfatados y las sales de éter poliglicólico
15. sulfatado de alcohol graso, la sal sódica del taururo oleilmetílico, los acetilenglicoles diterciarios, el cloruro de dialquildilaurilamonio y las sales alcalinas y alcalinotérreas de ácido graso.
20. En calidad de agentes antiespumantes pueden entrar en consideración, por ejemplo, las siliconas.
- Las materias activas se mezclan, muelen, criban y homogeinizan con los suplementos reseñados antes, de manera que en los polvos para aspersiones, la porción sólida
25. no rebase de un tamaño granular de 0,02 a 0,04 mm y, en las pastas, de 0,03 mm. Para la preparación de concentrados de emulsión y de pastas se emplean agentes dispersantes, como los que se han señalado en los párrafos anteriores, disolventes orgánicos y agua. En calidad de disolventes
30. pueden entrar en consideración, por ejemplo, los alco-



holes, el benceno, los xilenos, el tolueno, el sulfóxido de dimetilo y las fracciones de aceite mineral que hierven en el intervalo de 120 a 350°C. Los disolventes deben ser prácticamente inodoros, no fitotóxicos e inertes respecto a las materias activas.

5.

Los agentes de esta invención pueden aplicarse además en forma de soluciones. Para ello se disuelve la materia activa o bien varias materias activas, de la fórmula general I, en disolventes orgánicos apropiados, mezclas de disolventes o agua. En concepto de disolventes orgánicos pueden emplearse, solos o en mezcla entre sí, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, sus derivados clorados, alquilnftalinas o aceites minerales.

10.

El contenido de materia activa en los agentes que se han descrito antes se halla entre 0,1 y 95%, pero cabe señalar que en la aplicación desde aviones o por medio de otros dispositivos de aplicación adecuados pueden utilizarse concentraciones hasta del 99,5% o incluso la materia activa pura.

15.

Las materias activas de la fórmula I pueden formularse, por ejemplo, de la manera siguiente:

Agente de espolvoreo: Para preparar a) un agente de espolvoreo al 5% y b) un agente de espolvoreo al 2% se emplean las materias siguientes:

25.

a) 5 partes de materia activa
95 partes de talco;

b) 2 partes de materia activa
1 parte de ácido silícico altamente disperso
97 partes de talco

30.

Las materias activas se mezclan y muelen con las

400823

16 MAR



materias de vehículo.

Granulado: Para preparar un granulado al 5% se emplean las materias siguientes:

- 5 partes de materia activa
- 5. 0,25 partes de epiclorhidrina
- 0,25 partes de éter cetilpoliglicólico
- 3,50 partes de polietilenglicol
- 91 partes de caolín (tamaño granular 0,3 - 0,8 mm).

Se mezcla la substancia activa con la epiclorhidrina y se disuelve con 6 partes de acetona y luego se añaden el polietilenglicol y el éter cetilpoliglicólico. La solución así obtenida se rocía sobre el caolín y a continuación se evapora la acetona en vacío.

Polvos para aspersiones: Para la preparación de a) un polvo para aspersiones al 40%, b) y c) un polvo para aspersiones al 25%, d) un polvo para aspersiones al 10% se emplean los componentes siguientes:

- a) 40 partes de materia activa
- 5 partes de sal sódica del ácido ligninsulfónico
- 20. 1 parte de sal sódica del ácido dibutilnaftalinsulfónico
- 54 partes de ácido silícico;
- b) 25 partes de materia activa
- 4,5 partes de ligninsulfonato cálcico
- 25. 1,9 partes de mezcla de 1:1 de creta de champagne e hidroxietilcelulosa
- 1,5 partes de dibutil-naftalinsulfonato sódico
- 19,5 partes de ácido silícico
- 19,5 partes de creta de champagne
- 30. 28,1 partes de caolín;



- c) 25 partes de materia activa
2,5 partes de isooctilfenoxi-polioxi-etilen-etanol
1,7 partes de una mezcla 1:1 de creta de champagne
e hidroxietilcelulosa
5. 8,3 partes de silicato sódico de aluminio
16,5 partes de Kieselgur
46 partes de caolín;
- d) 10 partes de materia activa
3 partes de una mezcla de sales sódicas de sulfatos
de alcohol graso saturados
10. 5 partes de condensado de ácido naftalinsulfónico y
formaldehido
82 partes de caolín.
15. Se mezclan íntimamente las materias activas con
las materias suplementarias en mezcladoras apropiadas y se
muele la mezcla en molinos y laminadores a propósito. Se
obtienen así polvos para aspersiones, que pueden diluirse
en agua para formar suspensiones de cualquier concentración
que se desee.
20. Concentrados emulgibles: Para preparar a) un concentrado
emulgible al 10% y b) un concentrado emulgible al 25%, se
emplean las materias siguientes:
- a) 10 partes de materia activa
3,4 partes de aceite vegetal epoxidado
25. 13,4 partes de un emulgente de combinación, que consta
de éter poliglicólico de alcohol graso y sal cálcica
de sulfonato de alquilarilo
40 partes de dimetilformamida
43,2 partes de xileno;
20. b) 25 partes de materia activa



- 2,5 partes de aceite vegetal epoxidado
10 partes de una mezcla de sulfonato de alquilari-
lo y éter poliglicólico de alcohol graso
5 partes de dimetilformamida
5. 57,5 partes de xileno.

De estos concentrados pueden prepararse, por di-
lución con agua; emulsiones de cualquier concentración que
se desee.

10. Agente para rociadura: Para preparar un agente de rociadu-
ra al 5%, se emplean los ingredientes siguientes:

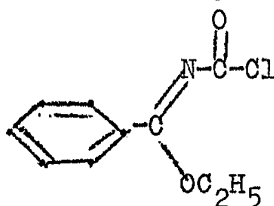
- 5 partes de materia activa
1 parte de epiclorhidrina
94 partes de bencina (de intervalo de ebullición 160-
a 190°C).

15. Ejemplo 1

A. Preparación de O,O-dietil-O-[5-fenil-1,2,4-oxadiazolil-
(3)]-tiofosfato.

Preparación del material de partida.

20. a) Se adicionó a gotas a 0-10°C en el término de 30
minutos un mol de éter bencimidoetílico a 0,6 moles de fos-
geno en 500 cc de tolueno. Después de agitar durante 1 hora
a 0-10° se insufló durante 30 minutos nitrógeno por la sus-
pensión. Tras el filtrado del clorhidrato de éter bencimi-
doetílico precipitado se concentró el filtrado. Permanece
25. el cloruro de ácido no muy estable de la fórmula

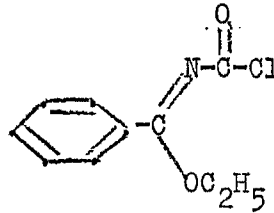


30. b) Se hirvieron durante 30 minutos 29,9 g de clor-



hidrato de hidroxilamina, 64 cc de piridina y 600 cc de tolueno. Tras el enfriado a 20°C se adicionó a gotas a 20-30°C dentro de 20 minutos, 76,3 g del compuesto de la fórmula

5.



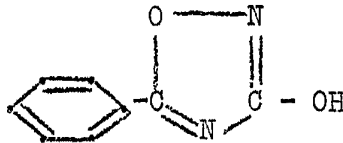
disueltos en 200 cc de tetrahidrofurano.

10.

La suspensión se concentró totalmente después de 3 horas de ebullición y el residuo se trató con 300 cc de agua.

Los cristales precipitados del compuesto de la fórmula

15.



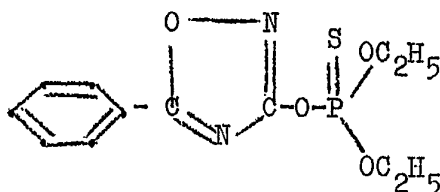
tienen tras la elaboración y la recristalización en tolueno un punto de fusión de 198-199°C.

20. Preparación de la materia activa número 1

Se agitaron a 70°C durante 2 horas 16,2 g de 3-hidroxi-5-fenil-1,2,4-oxadiazol, 13,85 g de K₂CO₃ y 280 cc de acetonitrilo. Tras el enfriado de la suspensión a 50°C se adicionó a gotas en el término de 30 minutos 15,8

25.

cc de éster dietílico de ácido clorotiofosfórico en 85 cc de acetonitrilo. Después de agitar durante 22 horas a 50-55°C se enfrió la suspensión a 20°C, se filtró y se concentró totalmente. Se obtuvo la materia activa de la fórmula

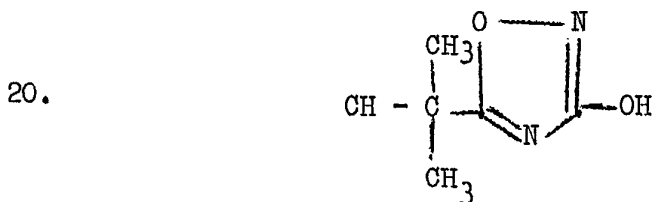


5. tras el cromatografiado sobre gel silíceo como un líquido amarillo pálido con un índice de refracción de n_D^{20} 1,5388.

B. Preparación de O,O-dietil-O-[5-tercibutil-1,2,4-oxadiazolil-(3)]-tiofosfato.

Preparación del material de partida

10. Se calentó a reflujo durante 2 horas una suspensión de 14,4 g de clorhidrato de hidroxilamina y 28,5 g de potasa en 300 cc de tetrahidrofurano. Luego se adicionaron a gotas en el término de 20 minutos y a 30-35°, 25,4 g de (CH₃)₃-CO-NCO. Después de 2 horas de calentamiento a reflujo se filtraron las sales sin disolver, y el disolvente se evaporó en vacío. El residuo se fijó en NaOH 2N y se extrajo una vez con acetato de etilo. Tras el acidificado de la fase acuosa con ácido clorhídrico 2N se separa por cristalización el compuesto de la fórmula



El punto de fusión asciende, tras la recristalización en éter, a 97-99°.

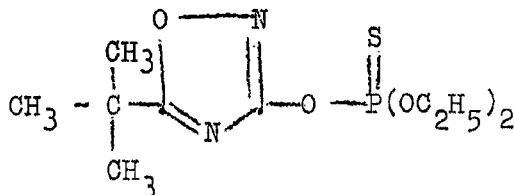
25. Preparación de la materia activa número 2.

Se adicionaron a 20° 16,1 g de K₂CO₃ a una solución de 16,6 g de 3-hidroxi-5-tercibutil-1,2,4-oxadiazol en 290 cc de metiletilcetona. Tras 2 horas de agitación

400823

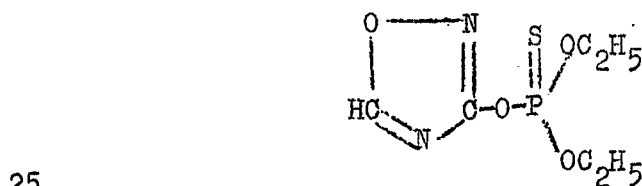
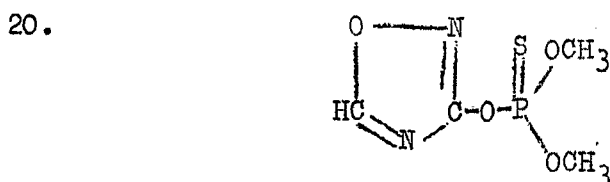
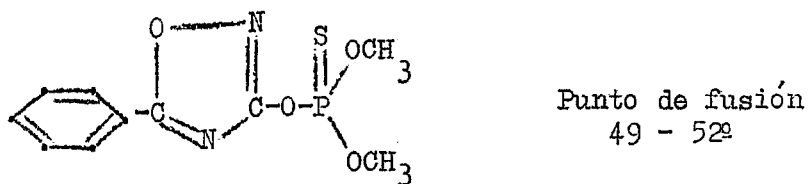
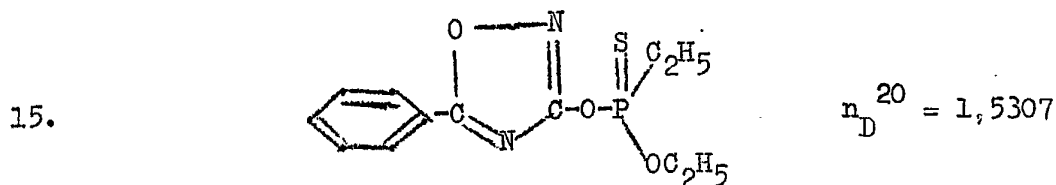


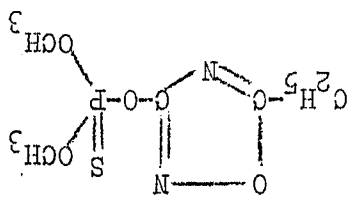
- a 70°, se enfrió a 50°, se originó 21,7 g de éster dietílico de ácido clorotiofosfórico en 90 cc de metiletiletona y se agitó durante 20 horas a 50-55°. Las sales no disueltas se filtraron y el filtrado se liberó en vacío del disolvente, con lo que se obtuvo 33,4 g de materia activa de la fórmula



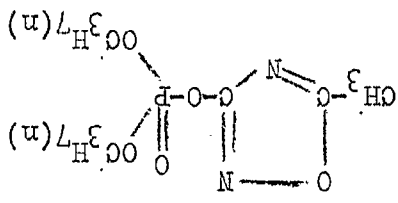
10. como aceite amarillo claro con un índice de retracción de n_D^{20} 1,6687.

De forma análoga se preparan asimismo los compuestos siguientes:

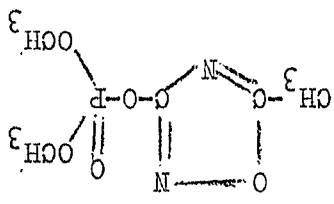




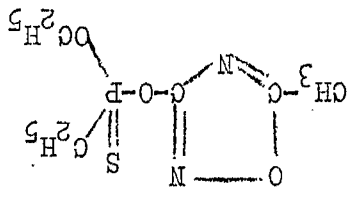
25.



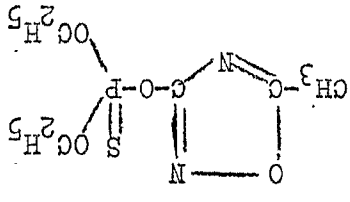
20.



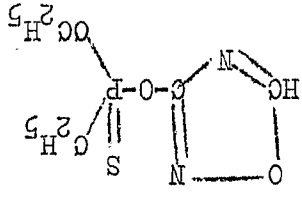
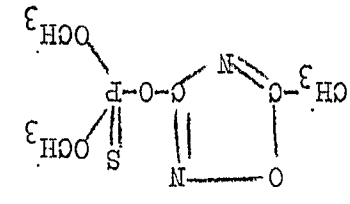
15.



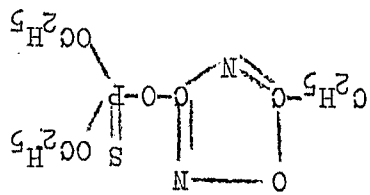
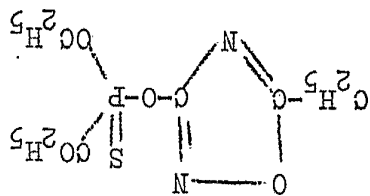
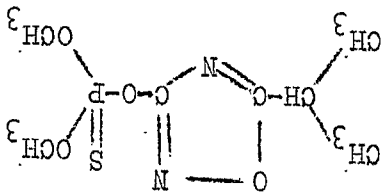
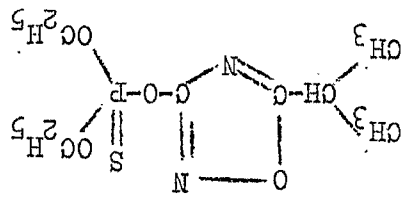
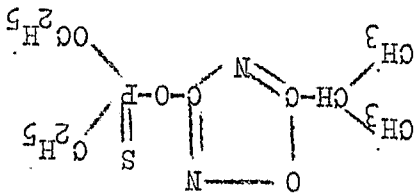
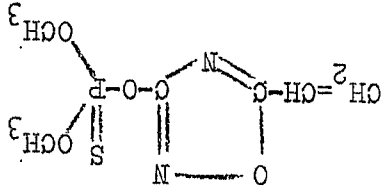
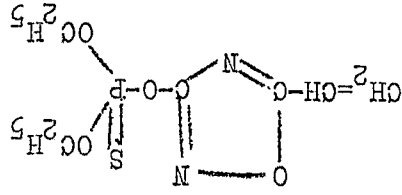
10.



5.



37-400823



20.

15.

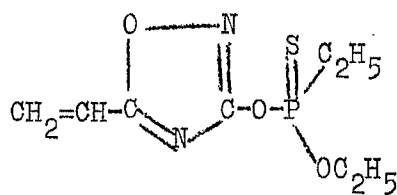
10.

5.

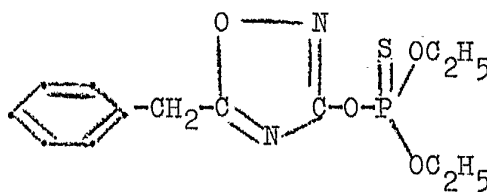
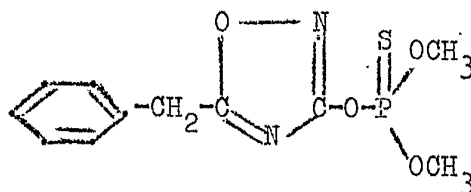
400823



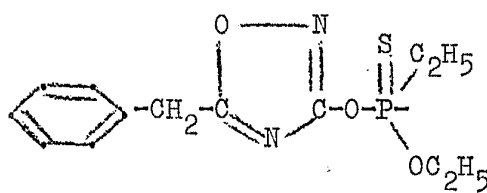
400823



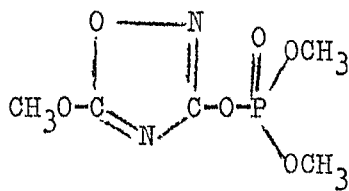
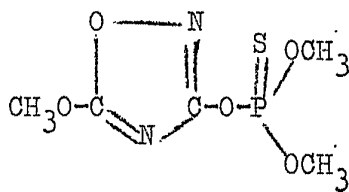
5.



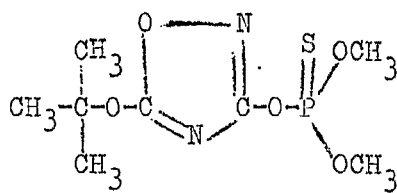
10.



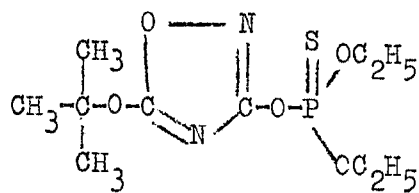
15.



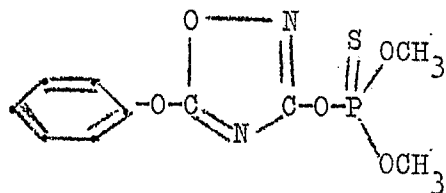
20.



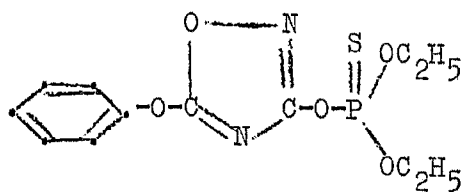
400823



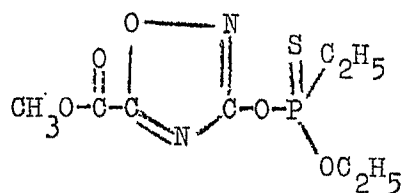
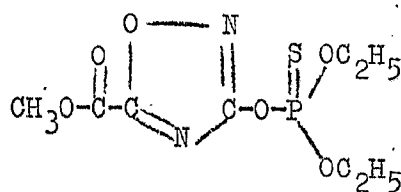
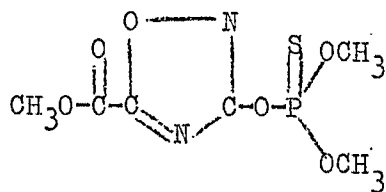
5.



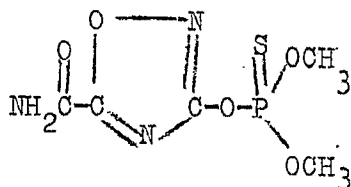
10.

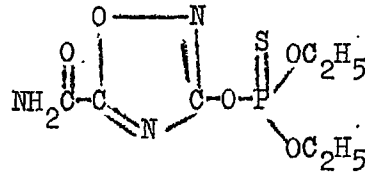


15.

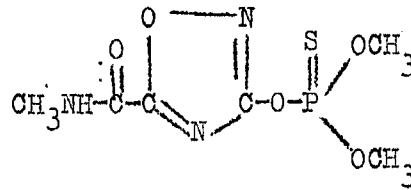


20.

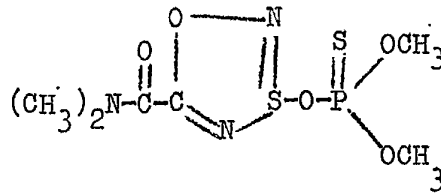
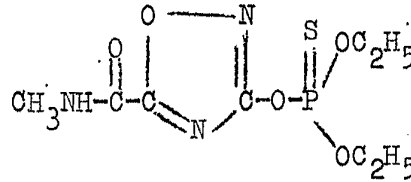




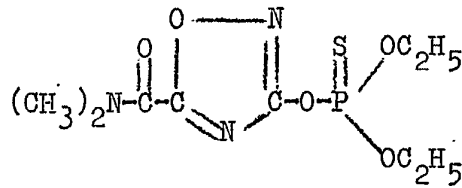
5.



10.



15.



Ejemplo 2

20.

A. Acción insecticida por ingestión.

Se rociaron unas plantas de tabaco y de patata con una emulsión acuosa de materia activa al 0,05% (obtenida a partir de un concentrado emulgible al 10%).

25.

Una vez seca la empañadura, se poblaron las plantas de tabaco con orugas de falena (*Spodoptera litoralis*) y las plantas de patata con larvas del escarabajo de la patata (*Leptinotarsa decemlineata*). La prueba se efectuó a 24º y



1972

con 60% de humedad relativa del aire.

B. Acción insecticida sistémica.

- 5. Para comprobar la acción sistémica se mojaron en una solución acuosa de materia activa al 0,01% (obtenida a partir de un concentrado emulgible al 10%) una plantas de haba (*Vicia fabae*) enraizadas. Al cabo de 24 horas se poblaron con pulgones (*Aphis fabae*) las partes aéreas de las plantas. Mediante un dispositivo especial, los animales son protegidos de la acción por contacto y de la acción gaseosa. La prueba se realiza a 24º y con 70% de humedad relativa del aire.

En las pruebas anteriores, los compuestos según el ejemplo 1 mostraron buena acción insecticida por ingestión y acción insecticida sistémica.

15. Ejemplo 3

Acción contra *Chilo suppressalis*

- 20. En macetas de plástico que tenían 17 cm de diámetro superior se plantaron cada vez 6 plantas de arroz de la especie Caloro, se cultivaron hasta alcanzar 60 cm aproximadamente de altura. La infestación con larvas de *Chilo suppressalis* (L₁; 3 a 3 mm de longitud) se efectuó 2 días después de la aplicación de la materia activa en forma de granulado (cantidad de empleo 8 kg de substancia activa por hectárea) en el agua de arrozal. La evaluación de la acción insecticida se realizó 10 días después de aplicar el granulado.

Los compuestos según el ejemplo 1 resultaron en esta prueba eficaces contra *Chilo suppressalis*.

Ejemplo 4

- 30. Se mezcló homogéneamente tierra de estiercol este-



rilizada, con un polvo para rociaduras que contenía 25% de materia activa, de modo que resultara una cantidad de aplicación de 8 kg de sustancia activa por hectárea.

5. Con la tierra así tratada se pusieron plantas jóvenes de pepino (*Cucumis pepo*) en macetas de plástico (de 7 cm de diámetro; tres plantas por maceta). Inmediatamente se infestó cada maceta con 5 larvas de *Aulacophora femoralis* y respectivamente con larvas de *Pachmoda* o *Chortophila*. Los controles se realizaron a los 4, 8, 16 y 32 días de la deposición de las larvas.

10. Cuando en el primer control se comprobó un exterminio del 80 al 100%, se efectuó una segunda infestación con 5 larvas cada vez, en la misma muestra de tierra y con tres nuevas plantas de pepino. Cuando la acción resultó ser menor del 80%, se dejaron en la tierra de ensayo hasta el control siguiente los animales que habían quedado. Cuando con una cantidad de aplicación de 8 kg/ha una sustancia volvió a producir 100% de exterminio, se procedió a una nueva prueba con 4 y respectivamente 2 kg de sustancia activa por hectárea.

15. Los compuestos según el ejemplo 1 mostraron en esta prueba acción contra las larvas de *Aulacophora femoralis*, *Pachmoda* y *Cortophila*.

Ejemplo 5

25. Acción contra las garrapatas

A) *Rhipiceohalus bursa*

30. En un tubito de vidrio se depositaron cada vez 5 garrapatas adultas o 50 larvas de garrapata y se las sumergió por 1 a 2 minutos en 2 cc de una emulsión acuosa de una serie de dilución con 100, 10, 1 y 0,1 ppm de sustancia



de ensayo cada vez. Luego se tapó el tubito con una torunda de algodón normalizada y se la puso cabeza abajo, para que la emulsión de materia activa fuera absorbida por la guata.

5. La evaluación se efectuó para los adultos al cabo de 2 semanas y para las larvas al cabo de 2 días. Para cada ensayo se realizaron dos repeticiones.

B) Boophilus microplus (larvas)

10. Con una serie de dilución análoga a la de la prueba A, se realizaron ensayos con 20 larvas OP-sensibles cada vez (la resistencia se refiere a la tolerancia de la diacina). Los compuestos según el ejemplo 1 mostraron en estas pruebas buena actividad frente a adultos y a larvas de *Rhipicephalus bursa* y frente a larvas de *Boophilus microplus*.

15.

Ejemplo 6

Acción acaricida

20. 2 horas antes de la prueba de la acción acaricida, se cubrieron con un trozo de hoja infestada, procedente de una cria en masa de *Tetranychus urticae*, una plantas de habichuela enana (*Phaseolus vulgaris*). Los estadios móviles trasplantados se pulverizaron con los preparados de ensayo emulsionados, valiéndose de un pulverizador de cromatografía, de modo que no se llegara al chorreo del caldo de aspersion. Al cabo de 2 a 7 días se evaluaron bajo el binocular los individuos vivos y muertos de larvas, adultos y huevos y se expresó el resultado en tanto por ciento. Durante el "tiempo de permanencia" las plantas tratadas se mantuvieron a 25°C en cabinas de invernadero.

25.

30. Los compuestos según el ejemplo 1 resultaron efi-

400823



13 MAR 1972

caces en esta prueba contra los huevos, las larvas y los adultos del *Tetranychus urticae*.

Ejemplo 7

Acción fungicida

5. a) Acción contra *Piricularia oryzae* Bri. et Cav.

Acción protectora:

10. Se criaron en el invernadero una planta de arroz y se las roció una sola vez con un caldo acuoso para aspersiones que contenía 0,05% de materia activa. Dos días más tarde se infestaron con conidios de *Piricularia oryzae* Bri. et Cav. las plantas así tratadas y, después de un tiempo de incubación de 5 días en una cámara de humedad, se averiguó el ataque micótico.

Acción curativa:

15. Se cultivaron en el invernadero unas plantas de arroz que se habían infestado con conidios de *Piricularia oryzae* Bri. et Cav. Dos días después de la infestación, se rociaron las plantas con un caldo acuoso para aspersiones que contenía, 0,05% de substancia activa.

20. Después de 5 días de incubación en una cámara de humedad, se averiguó el ataque micótico.

- b) Acción contra *Phytophthora infestans* sobre *Solanum Lycopersicum*.

25. Se trataron con un caldo de 0,05% de substancia activa (preparado a partir de la substancia activa elaborada en forma de polvo para aspersiones) unas plantas de *S. Lycopersicum* de la misma especie y en el mismo estadio de desarrollo. Una vez seca la empañadura de la aspersión, se rociaron las plantas secas con una suspensión de zoosporos de *Ph.infestans*, hasta dejarlas chorreantes. Luego

30.



se las mantuvo por 6 días en el invernadero, a 18-20°C y con humedad elevada del aire (95-100%), y al cabo de dicho tiempo, las plantas mostraron las manchas típicas en las hojas. Basándose en el número y tamaño de estas manchas, se evaluó la substancia en examen.

5.

Los compuestos según el ejemplo 1 mostraron buena acción fungicida en las pruebas a) y b) anteriores.

Ejemplo 8

Acción contra los nemátodos del terreno

10. Para comprobar la acción contra los nemátodos del terreno, se añadió la materia activa, en concentración de 50 ppm, a tierra infestada por nemátodos de agallas radiculares (*Meloidogyne Avenaria*) y se mezcló íntimamente. Con la tierra así preparada, en una serie de ensayos, se plantaron inmediatamente después plantones de tomate y, en otra serie de ensayo, se sembraron al cabo de 8 días de ospera semillas de tomate.

15.

Para juzgar la acción nematocida, al cabo de 28 días de la plantación o respectivamente de la siembra se recontaron las agallas existentes en las raíces. Los compuestos según el ejemplo 1 mostraron en esta prueba acción nematocida.

20.

REIVINDICACIONES

25. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de solicitud de patentes suizas nº 3.930/71 del 17-3-71 y 1.075/72 del 25-1-72.

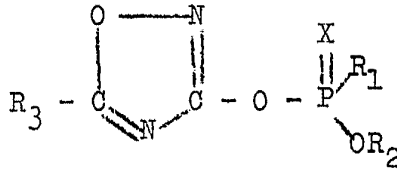
1. Procedimiento para la preparación de nuevos ésteres de oxadiazolilo, componentes activos de agentes antiparasitarios, de fórmulas generales

30.

400823

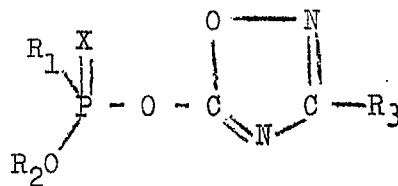
- 47 -

400823



o

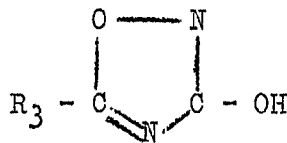
5.



donde

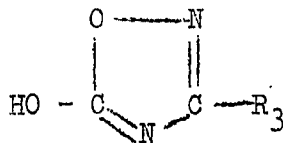
- R_1 significa alquilo, alcoxilo o fenilo,
 R_2 significa alquilo.
 R_3 significa hidrógeno, alquilo, alquenilo, al-
 quinilo, fenilo, bencilo, fenoxilo, alcoxilo,
 alcoxicarbonilo o carbamoilo y
 X significa oxígeno o azufre,
 caracterizado porque se hace reaccionar en presencia de un
 agente ligador de ácido un compuesto de las fórmulas

15.



20.

o



donde

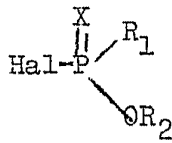
- R_3 tiene la significación arriba indicada,
 con un haluro de ácido fosfórico de la fórmula

400823

- 48 -



400823

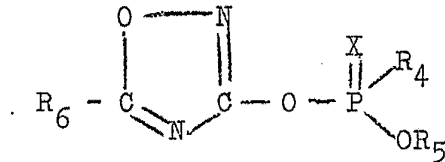


donde

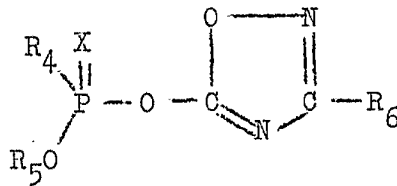
5. R_1 , R_2 y X tienen la significación arriba indicada
y

Hal se halla para Cl, Br.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en que se seleccionan preferentemente aquellos compuestos de las fórmulas generales que responden a las estructuras
- 10.



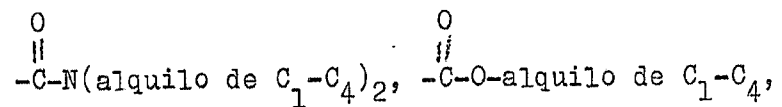
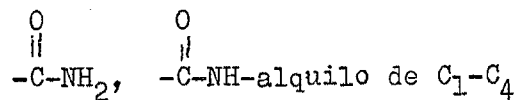
15.



donde

20. R_4 significa alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, alcóxilo de 1 a 4 átomos de carbono o fenilo,
 R_5 significa alquilo de 1 a 4 átomos de carbono,
 R_6 significa alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, alquénilo de 2 a 4 átomos de carbono, alquínilo de 2 a 4 átomos de carbono

25.



400823

- 49 -

400823



fenilo o bencilo y

X significa oxígeno o azufre.

3. Procedimiento para la preparación de nuevos ésteres de oxadiazolilo.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 49 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 16 de Marzo de 1.972

p.a.

JAVIER IGLESAS

Firmado: JOSÉ F. INLITO