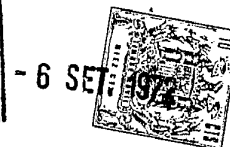


PATENTE DE INVENCION

ICI CASE PP 23863 - SPAIN.

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____



Memoria Descriptiva

sobre:

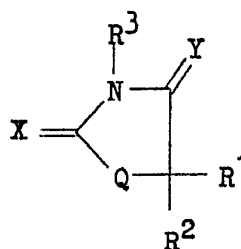
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES PESTICIDAS

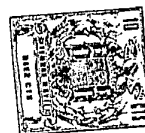
40 2479

Solicitante IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,
residente en Imperial Chemical House, Millbank,
Londres, S.W.1., Inglaterra.

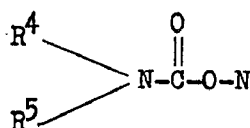
Int. CL: A01N

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar composiciones pesticidas a base de nuevos derivados de carbamoiloximas, de fórmula general:

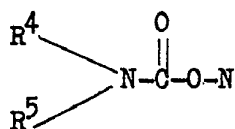




en la que Q es oxígeno o azufre, o el grupo sulfóxido o sulfona; R¹, R² y R³, que pueden ser iguales o diferentes, son hidrógeno o radicales hidrocarbilo o heterocíclicos, sustituidos o insustituidos; e (i) X es un grupo de fórmula:



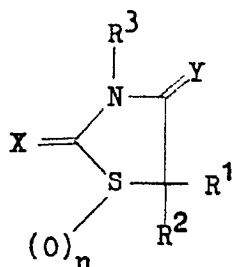
en la que R⁴ y R⁵, que pueden ser iguales o diferentes, son hidrógeno o radicales hidrocarbilo sustituidos o insustituidos, o los residuos acilo de ácidos carboxídicos o de ácidos que contienen azufre; e Y es oxígeno, azufre o el radical hidrocarbylimino; o (ii) Y es un grupo de fórmula:



en la que R⁴ y R⁵, que pueden ser iguales o diferentes, son hidrógeno o radicales hidrocarbilo sustituidos o insustituidos, o los residuos acilo de ácidos carboxílicos o de ácidos que contienen azufre; y X es oxígeno, azufre o el radical hidrocarbylimino.

En un aspecto, la invención proporciona también

compuestos de fórmula:



5.

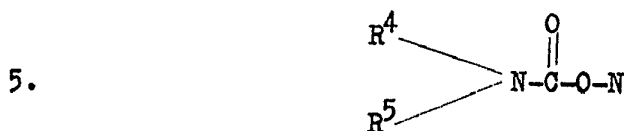
10.

15.

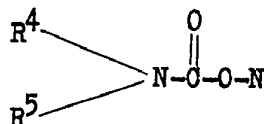
20.



en la que R^1 , R^2 y R^3 son átomos de hidrógeno o grupos hidrocarbilo sustituidos o insustituidos; n tiene el valor de 0, 1 ó 2; y en cuya fórmula (i) X es un grupo de fórmula:

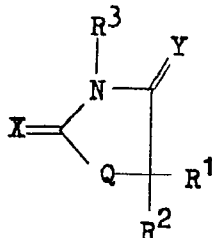


en la que R^4 y R^5 son hidrógeno o grupos hidrocarbilo, e Y es oxígeno o azufre o el grupo hidrocarbylimino; o (ii) Y es un grupo de fórmula:

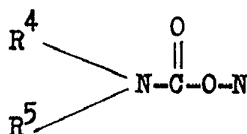


10. en la que R^4 y R^5 son hidrógeno o grupos hidrocarbilo; y X es oxígeno o azufre o el grupo hidrocarbylimino.

Los compuestos preferidos son aquellos de fórmula:

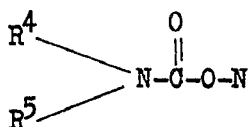


15. en la que Q es oxígeno o azufre, o el grupo sulfóxido o sulfona; R^1 y R^2 que pueden ser iguales o diferentes son hidrógeno o alquilo; R^3 es hidrógeno, alquilo, alquenoilo, alquiltioalquilo, aminoalquil-sustituido, aralquilo, alquilo éster-sustituido o un heterociclo monocíclico aromático que contiene nitrógeno, halo-sustituido; e (i) X es un grupo de fórmula:





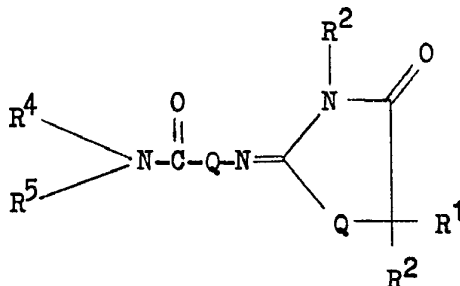
en la que R^4 y R^5 , que pueden ser iguales o diferentes, son hidrógeno, alquilo, fenilo, fenilo halo-sustituido, acilo, haloalquilo, alcoxialquilo o alquiltioalquilo; e Y es oxígeno, azufre o alquilimino; o (ii) Y es un grupo de fórmula:



en la que R^4 y R^5 , que pueden ser iguales o diferentes, son hidrógeno, alquilo, fenilo, fenilo halo-sustituido, acilo, haloalquilo, alcoxialquilo o alquiltioalquilo; y X es oxígeno, azufre o alquilimino.

10.

En un aspecto más preferido, la invención proporciona compuestos de fórmula:

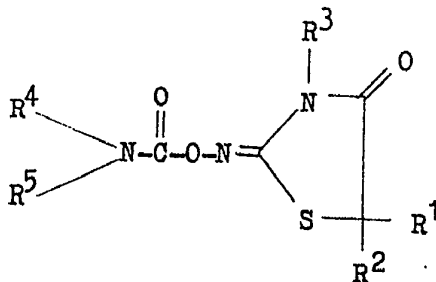


15. en la que Q es un átomo de oxígeno o azufre, o el grupo sulfóxido o sulfona; R^1 y R^2 , que pueden ser iguales o diferentes, son hidrógeno o alquilo; R^3 es hidrógeno, alquilo, alquenilo, alquiltioalquilo, aminoalquil-sustituido, aralquilo, alquilo éster-sustituido o un heterociclo monocíclico aromático que contiene nitrógeno, halo-sustituido; y R^4 y R^5 , que pueden ser iguales o diferentes son hidrógeno, alquilo, fenilo, fenilo halo-sustituido, acilo, haloalquilo, alcoxialquilo o alquiltioalquilo.

20.

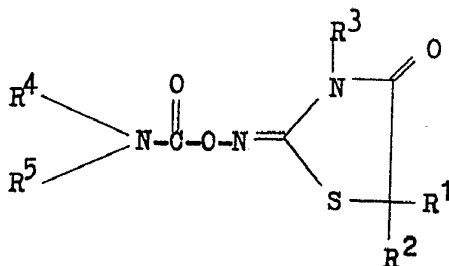


En un aspecto aún más preferido, la invención proporciona compuestos de fórmula:



5. en la que R^1 y R^2 , que pueden ser iguales o diferentes, son hidrógeno o alquilo; R^3 es hidrógeno, alquilo, alqueno, alquiltioalquilo, aminoalquil-sustituido, aralquilo, alquilo éster-sustituido o un heterociclo monocíclico aromático que contiene nitrógeno halo-sustituido; y R^4 y R^5 , que pueden ser iguales o diferentes, son hidrógeno, alquilo, fenilo, fenilo halo-sustituido, acilo, haloalquilo, alcoxialquilo o alquiltioalquilo.
- 10.

Todavía, en un aspecto más preferido la invención proporciona compuestos de fórmula:

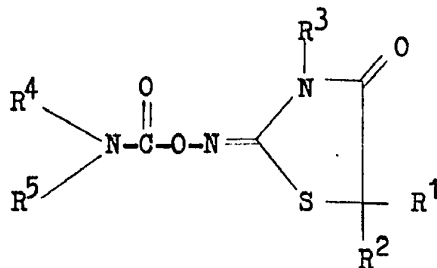


15. en la que R^1 y R^2 , que pueden ser iguales o diferentes, son hidrógeno o alquilo conteniendo hasta 4 átomos de carbono; R^3 es hidrógeno, alquilo conteniendo hasta 8 átomos de carbono, alilo, bencilo, dimetilamino, metiltiometilo, etoxicarbonilmetilo o piridilo halo-sustituido;
20. y R^4 y R^5 , que pueden ser iguales o diferentes, son hidrógeno, metilo, fenilo, fenilo cloro-sustituido, aceti-



lo, clorometilo, metoximetilo, etoximetilo o etiltiomtilo.

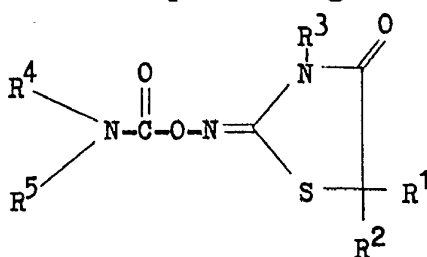
Los compuestos especialmente preferidos son aquellos que tienen la fórmula:



5. en la que R^3 es alquilo con hasta 4 átomos de carbono; R^1 y R^2 son hidrógeno o alquilo con hasta 4 átomos de carbono; R^4 es hidrógeno o metilo; y R^5 es metilo.

En la siguiente Tabla 1, se suministran ejemplos específicos de compuestos según la fórmula:

10.



en donde los significados de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 se indican junto con un punto de fusión (p.f.) de cada compuesto expresado en grados centígrados.

T a b l a 1

Compuesto №	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	p.f. °C
1	H	H	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	CH_3	H	122
2	H	H	CH_3	CH_3	H	216
3	H	H	C_2H_5	CH_3	H	218

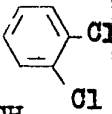
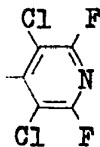


T a b l a 1 (Continuación)

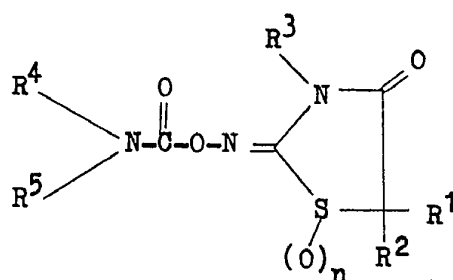
Compuesto Nº	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	p.f. °C
4	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	134,5
5	H	H	n-C ₈ H ₁₇	CH ₃	H	126
6	H	H	n-C ₈ H ₁₇	CH ₃	CH ₃	52
7	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	137
8	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	240
9	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	138
10	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	107
11	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	168
12	CH ₃	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	H	97
13	CH ₃	CH ₃	CH ₂ SCH ₃	CH ₃	H	106
14	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	COCH ₃	161
15	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₃	H	76
16	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	CH ₃	CH ₃	H	130
17	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	H	105
18	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	H	98
19	CH(CH ₃) ₂	H	CH ₃	CH ₃	H	120
20	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	162
21	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	100
22	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	104
23	CH ₃	CH ₃	N(CH ₃) ₂	CH ₃	H	118
24	CH(CH ₃) ₂	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	91
25	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	H	CH ₃	H	145
26	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	H	Acetate
27	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	Sublima a 300

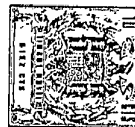


Tabla 1 (Continuación)

Compuesto Nº	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	p.f. °C
28	H	H	CH ₃	C ₆ H ₅	H	140
29	CH ₃	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	H	120
30	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	CH ₃	H	103
31	CH ₃	CH ₃	CH ₂ COOC ₂ H ₅	CH ₃	H	112
32	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	80
33	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ Cl	142
34	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ SC ₂ H ₅	74
35	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ OCH ₃	116
36	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ OC ₂ H ₅	68
37	CH ₃	CH ₃	CH ₃		H	143
38	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	CH ₃	H	130
39	CH(CH ₃) ₂	H	H	CH ₃	H	120
40	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	H	105
41	CH ₃	CH ₃		CH ₃	H	210
42	CH ₃	CH ₃	CH ₂ COC(CH ₃) ₃	CH ₃	H	164

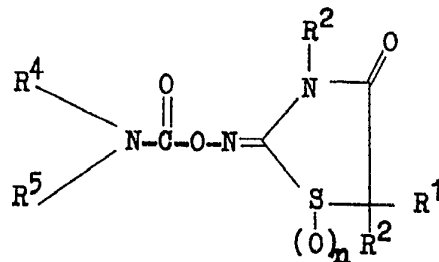
En otro aspecto, la invención proporciona compuestos de fórmula:





en la que R^1 , R^2 y R^3 son grupos alquilo que contienen hasta 4 átomos de carbono; R^4 y R^5 son hidrógeno o alquilo con hasta 4 átomos de carbono y n tiene el valor de 1 ó 2.

5. En la siguiente Tabla 2, se suministran compuestos específicos de acuerdo con la fórmula:



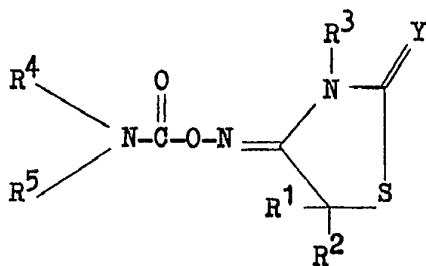
en donde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 se indican junto con un valor de n y un punto de fusión para cada compuesto

10.

T a b l a 2

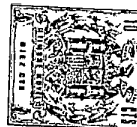
Compuesto Nº	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	n	p.f. °C
43	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	2	118
43A	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	1 y 2	aceite

En otro aspecto, la invención proporciona compuestos de fórmula:



402479

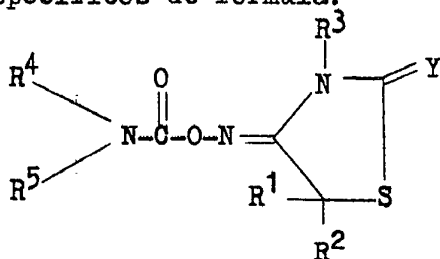
- 10 -



en la que R^1 , R^2 y R^3 son grupos alquilo con hasta 4 átomos de carbono; R^4 y R^5 son hidrógeno o grupos alquilo que comprenden hasta 4 átomos de carbono; e Y es un átomo de azufre o un grupo alquilimino que contiene hasta 4 átomos de carbono.

5.

En la siguiente Tabla 3, se suministran compuestos específicos de fórmula:



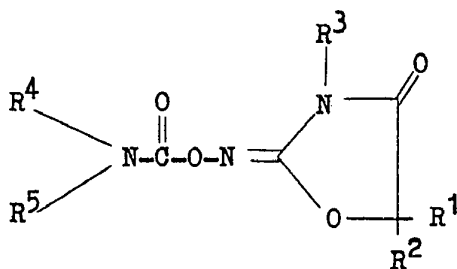
en la que Y, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 se indican junto con un punto de fusión para cada compuesto.

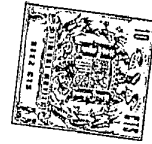
10.

T a b l a 3

Compuesto Nº	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	Y	p.f. °C
44	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	S	147
45	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	S	218
46	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	NC ₄ H ₉	Acete

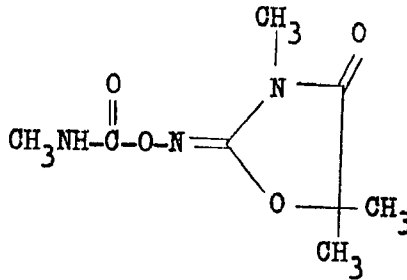
En otro aspecto, la invención proporciona compuestos de fórmula:





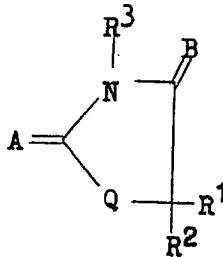
en la que R^1 , R^2 y R^3 son grupos alquilo con hasta 4 átomos de carbono; y R^4 y R^5 son hidrógeno o grupos alquilo que contienen hasta 4 átomos de carbono.

5. Otro compuesto específico de la presente invención es el que tiene la fórmula:



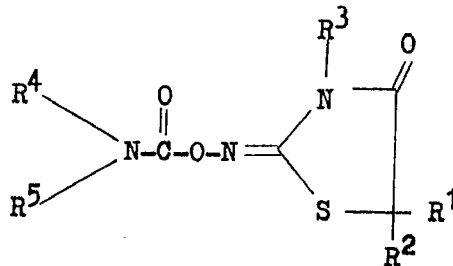
(Compuesto Nº 47, p.f. 13520)

Los compuestos de la invención pueden prepararse mediante tratamiento de una oxima de fórmula:



10. en la que R^1 , R^2 , R^3 y Q se definen como anteriormente e
 (i) A es un grupo $N-OH$ y B es oxígeno, azufre o un grupo hidrocarbilmimino, o (ii) B es un grupo $N-OH$ y A es oxígeno, azufre o un grupo hidrocarbilmimino, con un agente de carbamoylación. Dichos agentes incluyen isocianatos, haluros de carbamoylo y fosgeno con amoniaco o una amina.
- 15.

De este modo, la invención proporciona un procedimiento para la preparación de compuestos de fórmula:

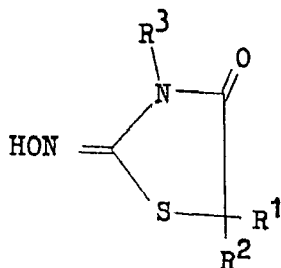


402479

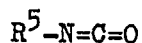
- 12 -



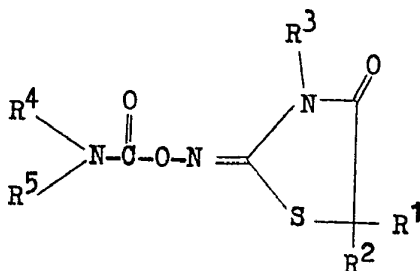
en la que R^1 , R^2 , R^3 y R^5 se definen como anteriormente y R^4 es hidrógeno, que comprende tratar una oxima de fórmula:



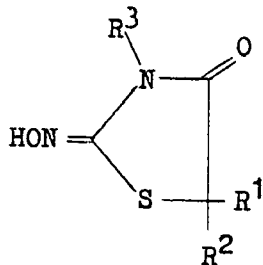
5. con un isocianato de fórmula:



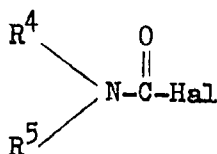
La invención proporciona también un procedimiento para la preparación de un compuesto de fórmula:



10. en la que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 se definen como anteriormente excepto de que R^4 y R^5 no pueden ser hidrógeno, que comprende tratar una oxima de fórmula:



con un haluro de carbamilo de fórmula:



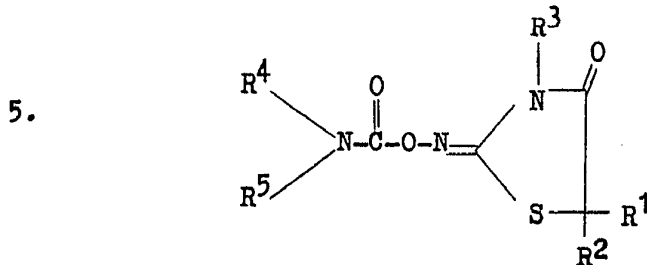
15.



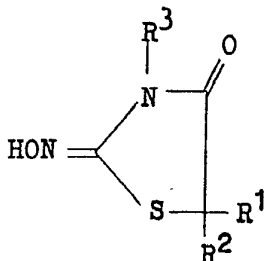
402479 - 13 -

en la que Hal es un átomo de halógeno, por ejemplo, un átomo de cloro o de bromo.

La invención proporciona también un procedimiento para la preparación de un compuesto de fórmula:



en la que R¹, R², R³, R⁴ y R⁵, se definen como anteriormente, que comprende tratar una oxima de fórmula:



10. con fosgeno y hacer reaccionar entonces el producto de dicho tratamiento con una amina de fórmula R⁴R⁵NH.

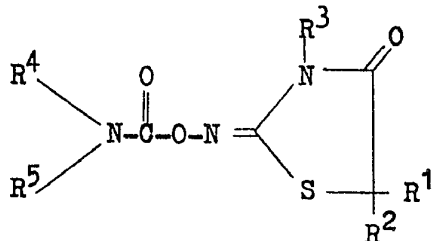
15. dichas reacciones de carbamoylación anteriormente indicadas se realizan convenientemente en presencia de una base. Bases adecuadas son las aminas terciarias, por ejemplo, trietilamina o dietilanilina, heterociclos nitrogenados apróticos, por ejemplo, piridina o N-metilmorfolina, y carbonatos de metales alcalinos, por ejemplo, carbonato potásico. Las reacciones pueden efectuarse también en presencia de un disolvente o diluyente, con preferencia un disolvente no hidroxílico, por ejemplo, cloroformo, piridina, hidrocarburos aromáticos o éter de petróleo.

20.

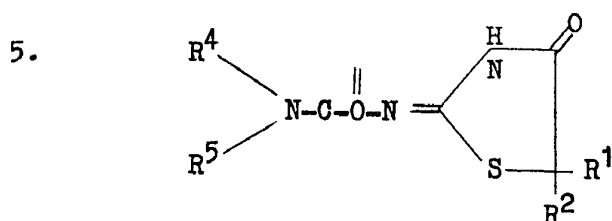
402479¹

- 14 -

Los compuestos de fórmula:

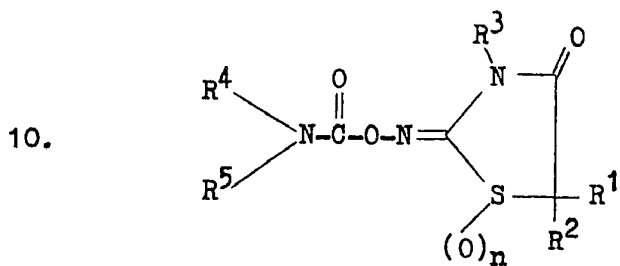


pueden prepararse también mediante tratamiento de un compuesto de fórmula:

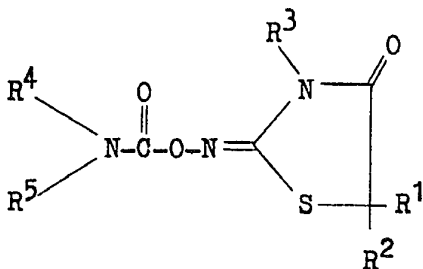


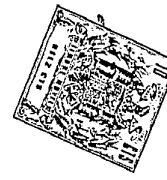
con un compuesto halogenado de fórmula $R^3 \text{ Hal}$, convenientemente en presencia de una base, por ejemplo, hidruro sódico.

Los compuestos de fórmula:



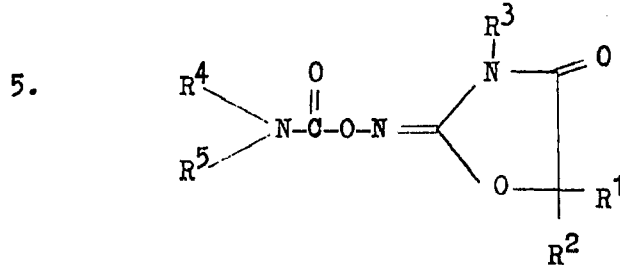
en la que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 se definen como anteriormente y n tiene un valor de 1 ó 2, pueden prepararse mediante oxidación de un compuesto de fórmula:



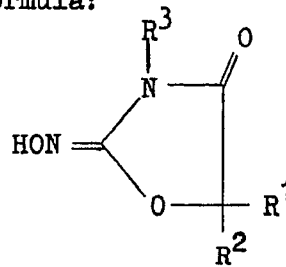


con un agente oxidante, por ejemplo, peróxido de hidrógeno, en presencia de un ácido, por ejemplo, ácido acético.

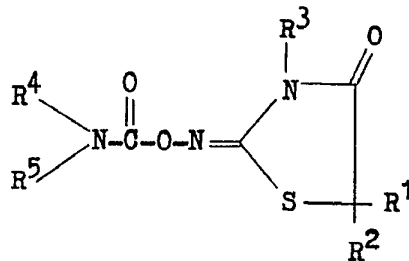
Los compuestos de fórmula:



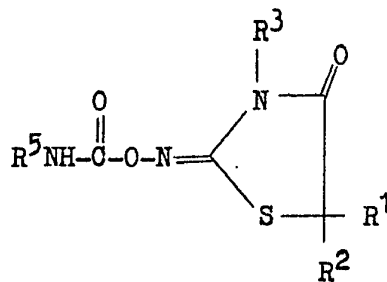
pueden prepararse mediante cualquiera de los procedimientos de carbamoylación antes descritos, a partir de una oxima de fórmula:



10. Los compuestos de la invención de fórmula:



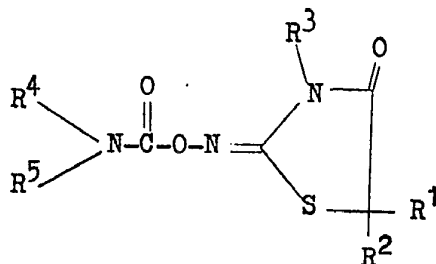
en la que R⁴ es un grupo acilo, pueden obtenerse tratando un compuesto de la invención de fórmula:



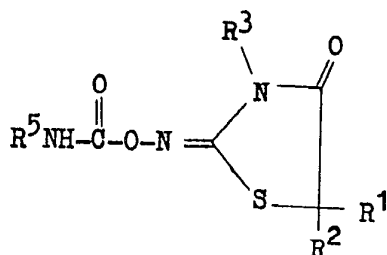


con un agente de acilación, por ejemplo, un haluro de acilo.

Los compuestos de la invención de fórmula:



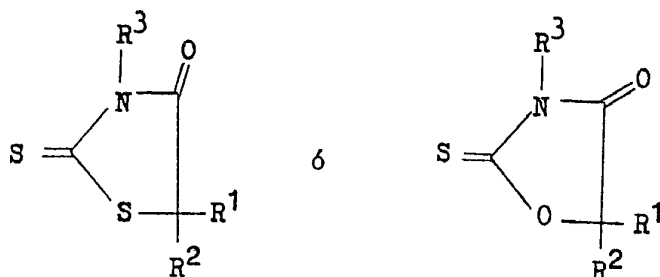
5. en la que R⁴ es un grupo clorometilo, pueden obtenerse mediante tratamiento de un compuesto de fórmula:



con formaldehido y cloruro de hidrógeno.

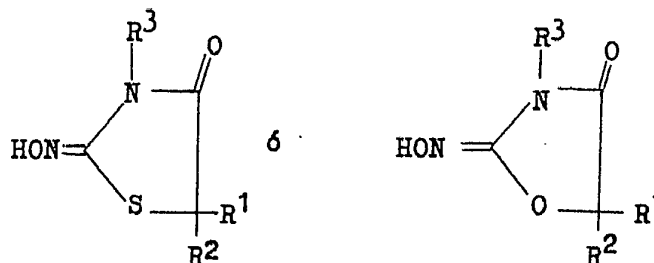
10. Dichos compuestos clorometilados pueden hacerse reaccionar ulteriormente con alcoholes y tioles para producir los compuestos de la invención en los que R⁴ es alcoxialquilo o alquiltioalquilo.

15. Las oximas empleadas como productos intermedios en la preparación de los compuestos de la invención pueden obtenerse mediante tratamiento de las correspondientes tionas con hidroxilaminas, así, por ejemplo, un compuesto de fórmula:

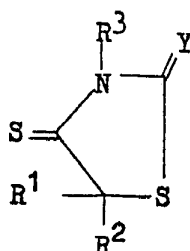




en donde R¹, R² y R³ se definen como anteriormente, puede tratarse con hidroxilamina para producir una oxima de fórmula:

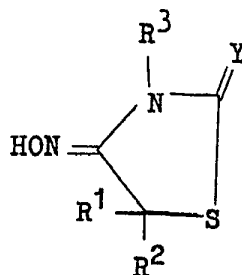


5. Análogamente, un compuesto de fórmula:

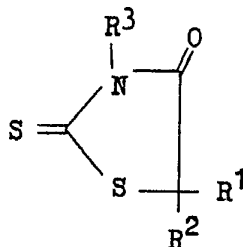


en la que Y, R¹, R² y R³ se definen como anteriormente, pueden tratarse con hidroxilamina para dar la oxima de fórmula:

10.



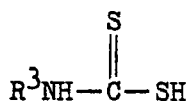
Las tionas de fórmula:



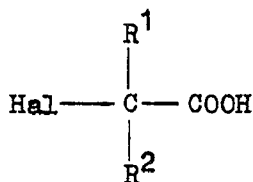
pueden obtenerse mediante el método de sobra conocido de la reacción conjunta de un compuesto de fórmula:



402479

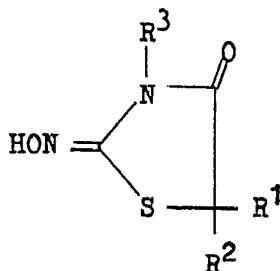


(normalmente en forma de una sal metálica o de amonio del mismo) con un haloácido de fórmula:

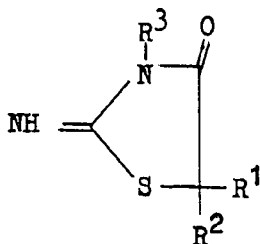


5. en la que Hal es un átomo de halógeno.

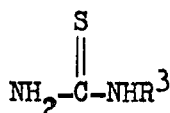
Un método alternativo para preparar las oximas de fórmula:



10. en particular aquellas en donde R³ es un átomo de hidrógeno, comprende el tratamiento de una imina de fórmula:

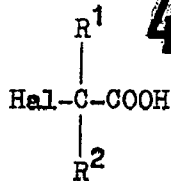


con hidroxilamina. Dichas iminas pueden obtenerse mediante la reacción de una tiourea de fórmula:

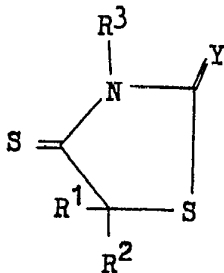


15. con un haloácido de fórmula:

402479

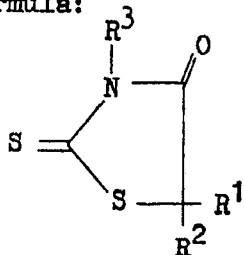


Las tionas de fórmula:

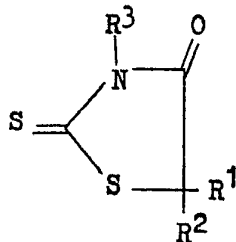


en la que Y es azufre, pueden obtenerse a partir de las tionas de fórmula:

5.

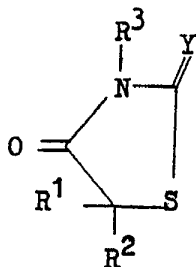


tratando estas últimas con pentasulfuro de fósforo. Si se desea, las tionas de fórmula:



10.

pueden tratarse primeramente con una amina para producir un compuesto de fórmula:





en la que Y es hidrocarbiloimino, antes del tratamiento con pentasulfuro de fósforo.

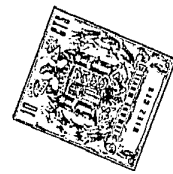
Los compuestos de esta invención o las composiciones como más adelante se definirán, pueden emplearse para combatir una variedad de insectos y otras plagas de invertebrados, incluyendo los siguientes:

5. Tetranychus telarius (ácaros de araña roja)
- Aphis fabae (áfidos negros)
- Aedes aegypti (mosquitos)
10. Megoura viciae (áfidos verdes)
- Pieris brassicae (mariposas blancas - larvas)
- Plutella maculipennis (polillas negras diamante-larvas)
- Phaedon cochleariae (escarabajos de la mostaza)
- Calandra granaria (escarabajos del grano)
15. Tribolium confusum (escarabajos de harina)
- Musca doméstica (moscas comunes)
- Blattella germanica (cucarachas)
- Agriolimax reticulatus (babosas campestres grises)
- Meloidogyne incognita (nematodos)

20. Una característica particularmente útil de la actividad de los compuestos de la invención es su capacidad para actuar como pesticidas sintémicos, es decir, su capacidad para moverse a través de una planta al objeto de combatir infestaciones de la misma en un punto lejano del sitio de aplicación del compuesto.

25. Los compuestos y composiciones de esta invención pueden emplearse también para controlar una variedad de patógenos de plantas, incluyendo las siguientes enfermedades fungales de las plantas:

- Puccinia recondita (añublo en el trigo)
30. Phytophthora infestans (añublo tardío en el tomate)



- Plasmopara viticola (mildeu belludo en la vid)
- Podosphaera leucotricha (mildeu pulverulento en la manzana)
- Uncinula necator (mildeu pulverulento en la vid)
- Piricularia oryzae (añublo en el arroz)
- 5. Botrytis cinerea (moho gris en la vid)

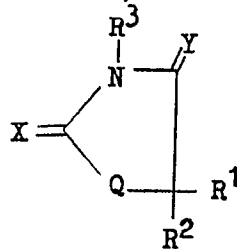
Algunos de los compuestos poseen propiedades algicidas. Los compuestos de la invención pueden emplearse también como herbicidas y se utilizan preferiblemente a proporciones de aplicación superiores para esta finalidad.

10.

Los compuestos de la invención pueden emplearse para combatir plagas, por sí mismo, pero más convenientemente se utilizan en forma de una composición que comprende, además del compuesto de la invención, un diluyente o material de vehículo.

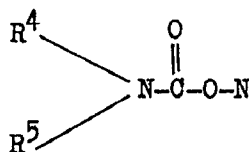
15.

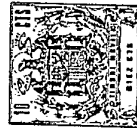
Por consiguiente, en un aspecto más, la invención proporciona una composición pesticida que comprende como ingrediente activo, un compuesto de fórmula:



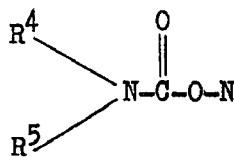
20.

en la que Q es oxígeno o azufre, o el grupo sulfóxido o sulfona; R¹, R² y R³, que pueden ser iguales o diferentes, son hidrógeno o radicales hidrocarbilo o heterocíclicos, sustituidos o insustituidos; e (i) X es un grupo de fórmula:





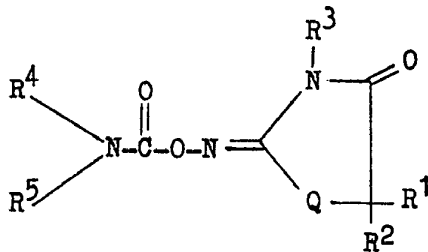
en la que R^4 y R^5 , que pueden ser iguales o diferentes, son hidrógeno o radicales hidrocarbilo sustituidos o insustituidos, o los residuos acilo de ácidos carboxídicos o de ácidos que contienen azufre; e Y es oxígeno, azufre o el radical hidrocarbylimino; o (ii) Y es un grupo de fórmula:



10. en la que R^4 y R^5 , que pueden ser iguales o diferentes, son hidrógeno o radicales hidrocarbilo sustituidos o insustituidos, o los residuos acilo de ácidos carboxílicos o de ácidos que contienen azufre; y X es oxígeno, azufre o el radical hidrocarbylimino.

En un aspecto preferido, la invención proporciona una composición pesticida que comprende, como ingrediente activo, un compuesto de fórmula:

15.



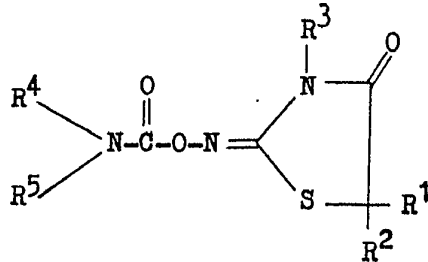
20. en la que Q es un átomo de oxígeno o azufre, o el grupo sulfóxido o sulfona; R^1 y R^2 , que pueden ser iguales o diferentes, son hidrógeno o alquilo; R^3 es hidrógeno, alquilo, alquenoilo, alquiltioalquilo, aminoalquil-sustituido, aralquilo, alquilo éster-sustituido o un heterociclo monocíclico aromático que contiene nitrógeno, halo-sustituido; y R^4 y R^5 , que pueden ser iguales o diferentes



son hidrógeno, alquilo, fenilo, fenilo halo-sustituido, acilo, haloalquilo, alcoxialquilo o alquiltioalquilo.

En un aspecto aún más preferido, la invención proporciona una composición pesticida que comprende, como ingrediente activo, un compuesto de fórmula:

5.

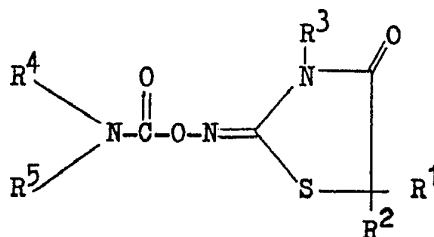


en la que R^1 y R^2 , que pueden ser iguales o diferentes, son hidrógeno o alquilo; R^3 es hidrógeno, alquilo, alqueno, alquiltioalquilo, aminoalquil-sustituido, aralquilo, alquilo éster-sustituido o un heterociclo monocíclico aromático que contiene nitrógeno halo-sustituido; y R^4 y R^5 , que pueden ser iguales o diferentes, son hidrógeno, alquilo, fenilo, fenilo halo-sustituido, acilo, haloalquilo, alcoxialquilo o alquiltioalquilo.

10.

15.

Todavía, en un aspecto más preferido la invención proporciona una composición pesticida que comprende, como ingrediente activo, un compuesto de fórmula:



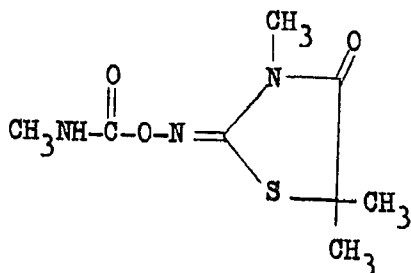
en la que R^1 y R^2 , que pueden ser iguales o diferentes, son hidrógeno o alquilo conteniendo hasta 4 átomos de carbono; R^3 es alquilo conteniendo hasta 4 átomos de carbono; R^4 es hidrógeno o metilo; y R^5 es metilo.

20.



En un aspecto especialmente preferido, la invención proporciona una composición pesticida que comprende, como ingrediente activo, el compuesto de fórmula:

5.



Las composiciones son útiles para fines agrícolas y hortícolas y el tipo de composición utilizada en cualquier caso dependerá de la finalidad particular a que se destine.

10.

Las composiciones pueden tener la forma de polvos para espolvorear en los que el ingrediente activo se mezcla con un diluyente o vehículo sólido. Los diluyentes o vehículos sólidos idóneos pueden ser, por ejemplo, caolín, bentonita, kieselghur, dolomita, carbonato cálcico, talco, magnesia en polvo, tierra de Fuller, yeso, tierra de Hewitt, tierra de diatomeas y arcilla caolínica.

15.

Las composiciones pueden hallarse también en forma de preparados líquidos que se utilizan para inmersión o pulverización y que en general son dispersiones o emulsiones acuosas que contienen el ingrediente activo en presencia de uno o más agentes humectantes, agentes dispersantes, agentes emulsionantes o agentes de suspensión.

20.

25.

Los agentes humectantes, agentes dispersantes y agentes emulsionantes pueden ser del tipo catiónico,



- aniónico o no iónico. Los agentes idóneos del tipo catiónico comprenden, por ejemplo, compuestos de amonio cuaternario como, por ejemplo, bromuro de cetiltrimetilamónio. Los agentes idóneos del tipo aniónico comprenden,
5. por ejemplo, jabones, sales de monoésteres alifáticos de ácido sulfúrico, por ejemplo laurilsulfato sódico, sales de compuestos aromáticos sulfonados, por ejemplo, dodecylbencenosulfonato sódico, lignosulfonato sódico, cálcico o amónico, sulfato de butilnaftaleno y una mezcla
10. de las sales sódicas de ácidos diisopropil- y triisopropilnaftalensulfónicos. Los agentes idóneos del tipo no iónico comprenden, por ejemplo, los productos de condensación de óxido de etileno con alcoholes grasos como son el alcohol oleílico o el alcohol cetílico, o
15. con alquiflenoles como son el octilfenol, nonilfenol y octilcresol. Otros agentes no iónicos son los ésteres parciales derivados de ácidos grasos de cadena larga y anhídridos de hexitol, los productos de condensación de los citados ésteres parciales con óxido de etileno y
20. las lecitinas. Los agentes de suspensión idóneos son, por ejemplo, los coloides hidrófilos como, por ejemplo, polivinilpirrolidona y carboximetilcelulosa sódica, y las gomas vegetales como, por ejemplo, goma de acacia y goma de tragacanto.
25. Las dispersiones o emulsiones acuosas pueden prepararse disolviendo el ingrediente activo, o ingredientes, en un disolvente orgánico que puede contener uno o más agentes humectantes, dispersantes o emulsio-
30. nantes, añadiendo después la mezcla así obtenida en agua que puede contener igualmente uno o más agentes



- humectantes, dispersantes o emulsionantes. Son disolventes orgánicos apropiados el dicloruro de etileno, alcohol isopropílico, propilenglicol, alcohol de diacetona, tolueno, queroseno, metilnaftaleno, xilenos y tricloroetileno.
- 5.
- Las composiciones que se han de emplear para pulverización pueden hallarse también en forma de aerosoles en los que la formulación se mantiene en un recipiente a presión en presencia de un impulsor como es el fluortriclorometano o diclorodifluormetano.
- 10.
- Mediante la inclusión de aditivos apropiados, por ejemplo, para mejorar la distribución, polvo adhesivo y resistencia a la lluvia en las superficies sometidas al tratamiento, las diferentes composiciones pueden adaptarse mejor a los diversos usos a que se destinen.
- 15.
- Las composiciones que se han de utilizar en forma de dispersiones o emulsiones acuosas se suministran generalmente en forma de un concentrado que contiene una elevada proporción del ingrediente o ingredientes activos, diluyéndose dicho concentrado con agua antes de su uso. Estos concentrados son necesarios a veces para que el compuesto resista periodos prolongados de almacenamiento y que, después de dicho almacenamiento, puedan diluirse con agua con el fin de formar preparados acuosos que permanezcan homogéneos durante un tiempo suficiente para permitir su aplicación empleando aparatos normales de pulverización. Los concentrados pueden contener convenientemente de un 10 a un 85 % en peso del ingrediente o ingredientes activos. Cuando se diluyen para formar preparados acuosos, tales preparados pueden
- 20.
- 25.
- 30.



contener cantidades variables de ingredientes o ingredientes activos dependiendo de los fines a que hayan de destinarse.

5. Para fines agrícolas u hortícolas se puede utilizar un preparado acuoso que contenga de un 0,0001 % a un 1,0 % en peso de ingrediente o ingredientes activos.
- Deberá apreciarse que las composiciones de esta invención pueden comprender, además de un compuesto de la invención, uno o más compuestos diferentes que tengan una actividad biológica, por ejemplo, un insecticida o un fungicida.
10. Así, por ejemplo, una composición de la presente invención puede comprender un compuesto de la presente invención junto con el isómero gamma de 1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexano.
15. En su empleo, los compuestos de la invención, o composiciones que contienen a los mismos, pueden utilizarse para combatir pestes de varios modos. Así, para controlar las pestes, pueden tratarse las pestes mismas, o el foco de la peste o el habitat de la misma.
20. Por consiguiente, en una característica más, la invención proporciona un método para combatir pestes en el que las pestes, foco de las pestes o el habitat de ellas se trata como un compuesto o una composición como antes se ha definido.
25. La invención proporciona también un método para el tratamiento de plantas para hacerlas menos susceptibles al daño por las pestes, el cual puede haberse ya presentado (es decir, el tratamiento para erradicar una infestación o infección) o que se espera que se presente
- 30.



(es decir, el tratamiento para proteger la planta de una infestación o infección.

5. Por lo tanto, en una característica más, la invención proporciona un método para el tratamiento de plantas para hacerlas menos susceptibles al daño por las pestes, que comprende tratar las plantas, o las semillas, bulbos, tubérculos, rizomas u otras partes propagadoras de las plantas, con un compuesto o composición como anteriormente se ha descrito.

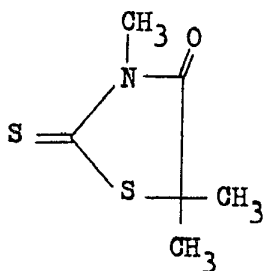
10. Si se desea, el medio en el cual crecen las plantas puede tratarse analogamente con un compuesto de la invención o una composición que contiene a dicho compuesto.

15. Por consiguiente, en otra característica, la invención proporciona un método para el tratamiento de un medio en el cual crecen las plantas o han de crecer, que comprende aplicar al medio un compuesto o composición como antes se ha descrito.

20. La invención se ilustra, pero no se limita, por los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1

Este ejemplo ilustra la preparación de 3,5,5-trimetil-tiazolidin-4-ona-2-tiona de fórmula:



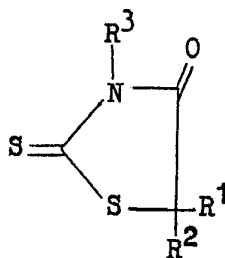
25. A una solución de metilamina en etanol (33 % p/v, 20 ml) se añaden 40 ml de etanol y la mezcla se enfria a 0°C,



- mientras se añaden, con agitación, en un periodo de 5 minutos, 7,6 g de disulfuro de carbono en 10 ml de etanol. Después de agitar durante 15 minutos más, se añaden, en 5 minutos, 19,4 g de 2-bromo-iso-butirato de etilo, tras lo cual la mezcla se refluje durante 3 horas. La mezcla se enfría entonces y se mantiene a temperatura ambiente durante 18 horas. Después de separar el etanol por evaporación a presión reducida, el sólido residual se trata con agua (100 ml), se recoge por filtración, se lava con agua y se recristaliza en etanol acuoso, para dar 3,5,5-trimetiltiazolidin-4-ona-2-tiona, que funde a 96°C.

EJEMPLO 2

Los compuestos de fórmula:



15.

en la que R^1 , R^2 y R^3 tienen los significados dados en la siguiente Tabla, se preparan mediante un método similar al descrito en el ejemplo 1, empleando los reactivos apropiados en cada caso. Para cada compuesto se ofrece una característica física.

20.

R^1	R^2	R^3	Característica física
H	H	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	p.f. 115°C
H	H	CH_3	p.f. 71-72°C
H	H	C_2H_5	Aceite viscoso
25.	H	CH_3	p.e. 100°C/0,4 mm.

402479 - 30 -

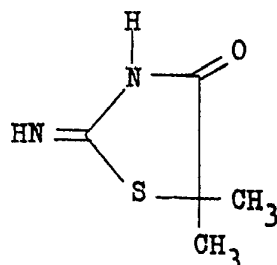


	R ¹	R ²	R ³	Característica física
	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	p.f. 106°C
	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	p.f. 62°C
5.	CH ₃	CH ₃	N(CH ₃) ₂	p.f. 74°C
	H	H	n-C ₈ H ₁₇	Aceite viscoso

EJEMPLO 3

Este ejemplo ilustra la preparación de 5,5-metil-2-imino-tiazolidin-4-ona, de fórmula:

10.



15.

Se refluje una mezcla de 19 g de tiourea y 150 ml de etanol hasta que se disuelve toda la tiourea. Entonces, se añaden, a la solución refluente, en un periodo de 10 minutos, 49 g de 2-bromo-iso-butirato de etilo, tras lo cual la mezcla se refluje durante 6 horas, se mantiene a temperatura ambiente durante 18 horas y el etanol se separa por evaporación a presión reducida. El residuo se trata con agua y a continuación con una solución acuosa de bicarbonato sódico para ajustar el pH a 7. El sólido precipitado se recoge por filtración, se lava con agua y se seca para producir 5,5-dimetil-2-imino-tiazolidin-4-ona que funde a 258°C.

20.

EJEMPLO 4

25.

Mediante un método similar al ilustrado en el ejemplo 3, se preparan también los siguientes compuestos: 2-iminotiazolidin-4-ona, que funde a 258°C; 5-etil-2-iminotiazolidin-4-ona, que funde a 200°C; y

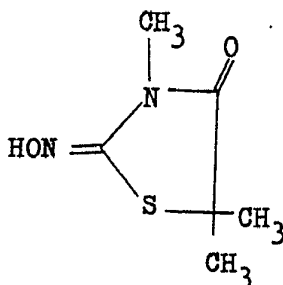


5-iso-propil-2-iminotiazolidin-4-ona, que funde a 231°C.

EJEMPLO 5

Este ejemplo ilustra la preparación de 2-oxi-
mino-3,5,5-trimetiltiazolidin-4-ona, que tiene la fórmula:

5.

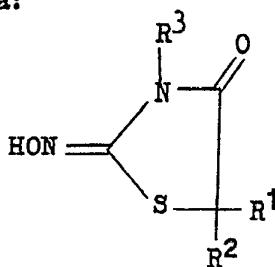


Se refluyen conjuntamente durante 8 horas, 62 g de 3,5,5-trimetiltiazolidin-4-ona-2-tiona, 75 g de hidrócloruro de hidroxilamina, 75 ml de piridina y 750 ml de etanol. La mezcla se enfría y diluye con agua. El precipitado se recoge por filtración y se recristaliza en una mezcla de benceno y éter de petróleo para producir 2-oximino-3,5,5-trimetil-tiazolidin-4-ona, que tiene un punto de fusión de 216°C.

10.

EJEMPLO 6

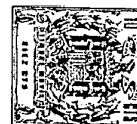
Mediante un procedimiento similar al ilustrado en el ejemplo anterior, se preparan también los compuestos de fórmula:



15.

en la que los valores de R¹, R² y R³ se indican en la siguiente Tabla. La Tabla incluye también un punto de fusión en grados centígrados para cada compuesto.

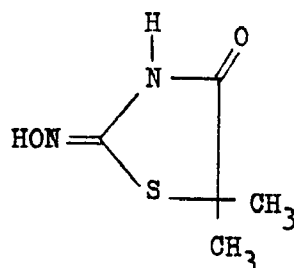
20.



	R ¹	R ²	R ³	p.f. °C
	H	H	CH ₃	221
	H	H	C ₂ H ₅	218
	H	H	n-C ₈ H ₁₇	162
5.	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	166
	CH ₃	CH ₃	N(CH ₃) ₂	174
	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	180

EJEMPLO 7

10. Este ejemplo ilustra la preparación de 2-oximino-5,5-dimetil-tiazolidin-4-ona, que tiene la estructura:

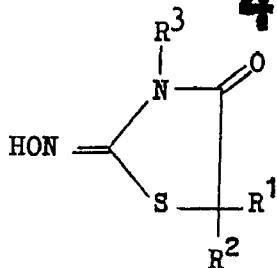


15. Se mezcla y refluje durante 2,5 horas, 8,3 g de 5,5-dimetiltiazolidin-2-imino-4-ona, 20 g de hidrocloreuro de hidroxilamina, 25 ml de piridina y 150 ml de etanol, y la mezcla se mantiene a temperatura ambiente durante 16 horas, tras lo cual los volátiles se separan a presión reducida y el residuo se trata con agua. El precipitado se recoge por filtración y se recristaliza en etanol para dar 2-oximino-5,5-dimetiltiazolidin-2-ona, que tiene un punto de fusión de 204°C.

EJEMPLO 8

25. Mediante el empleo de un procedimiento similar al descrito en el ejemplo anterior, se preparan también los siguientes compuestos. Todos ellos pertenecen a la fórmula:

402479



y los valores de R¹, R² y R³ junto con un punto de fusión en grados centígrados, se indican en la siguiente

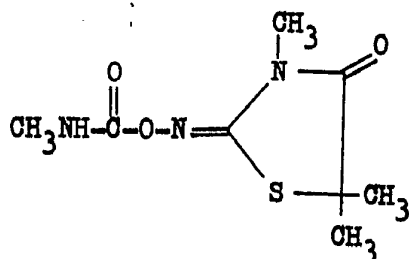
Tabla:

	R ¹	R ²	R ³	p.f. °C
5.	CH ₃ -	CH ₃	H	204
	H	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	160
	H	C ₂ H ₅	H	143
	H	CH(CH ₃) ₂	H	159
10.	C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	H	135
	H	CH ₃	CH ₃	170

EJEMPLO 9

Este ejemplo ilustra la preparación de 3,5,5-trimetil-2-metil-carbamoyloximinotiazolidin-4-ona

15. (Compuesto N^o 4, Tabla 1) que tiene la fórmula:



20. Se suspenden 15 g de 2-oximino-3,5,5-trimetil-tiazolidin-4-ona en cloroformo y se añaden 5 g de isocianato de metilo junto con 4 gotas de trietilamina. Después de mantener durante 4 horas a temperatura ambiente, el disolvente se evapora a presión reducida y el sólido



residual se recristaliza en benceno para producir 3,5,5-trimetil-2-metilcarbamoiloxiiminotiazolidin-4-ona, que tiene un punto de fusión de 134,5°C.

EJEMPLO 10

5. Se utiliza un procedimiento similar al ilustrado en el ejemplo anterior, para la preparación de los siguientes compuestos, empleando la oxima intermedia apropiada, como sigue:
- 3-isopropil-2-metilcarbamoiloxiiminotiazolidin-4-ona
10. (Compuesto N° 1, Tabla 1) a partir de 3-isopropil-2-oximinotiazolidin-4-ona;
- 3-metil-2-metilcarbamoiloxiiminotiazolidin-4-ona (Compuesto N° 2, Tabla 1) a partir de 3-metil-2-oximinotiazolidin-4-ona;
15. 3-etil-2-metilcarbamoiloxiiminotiazolidin-4-ona (Compuesto N° 3, Tabla 1) a partir de 3-etil-2-oximinotiazolidin-4-ona;
- 3-n-octil-2-metilcarbamoiloxiiminotiazolidin-4-ona
20. (Compuesto N° 5, Tabla 1) a partir de 3-n-octil-2-oximinotiazolidin-4-ona;
- 3,5-dimetil-2-metilcarbamoiloxiiminotiazolidin-4-ona
(Compuesto N° 9, Tabla 1) a partir de 3,5-dimetil-2-oximinotiazolidin-4-ona;
- 3-dimetilamino-5,5-dimetil-2-metilcarbamoiloxiiminotiazolidin-4-ona (Compuesto N° 23, Tabla 1) a partir de
25. 3-dimetilamino-5,5-dimetil-2-oximinotiazolidin-4-ona;
- y
- 3,5-dimetil-3-etil-2-metilcarbamoiloxiiminotiazolidin-4-ona (Compuesto N° 32, Tabla 1) a partir de 3,5-dimetil-3-etil-2-oximinotiazolidin-4-ona.
30.

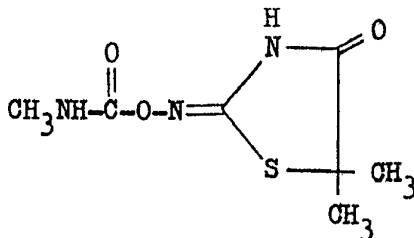


EJEMPLO 11

402479

Este ejemplo ilustra la preparación de 5,5-dimetil-2-metilcarbamoiloxiiminotiazolidin-4-ona (Compuesto N° 8, Tabla 1) que tiene la fórmula:

5.



10.

Se mezclan 4 g de 2-oximino-5,5-dimetiltiazolidin-4-ona, 150 ml de cloroformo, 2 ml de isocianato de metilo y 3 gotas de trietilamina y la mezcla se mantiene a temperatura ambiente durante 4 horas, tras lo cual el disolvente se separa a presión reducida. El sólido residual es 5,5-dimetil-2-metilcarbamoil-oxiiminotiazolidin-4-ona, que funde a 240°C.

EJEMPLO 12

15.

Se emplea un procedimiento similar al ilustrado en el ejemplo anterior, para preparar los siguientes compuestos, empleando la oxima apropiada, como sigue:

20.

5,5-dietil-2-metilcarbamoiloxiiminotiazolidin-4-ona;
(Compuesto N° 20, Tabla 1) a partir de 5,5-dietil-2-oximinotiazolidin-4-ona;

25.

5-n-butil-5-etil-2-metilcarbamoiloxiiminotiazolidin-4-ona (Compuesto N° 25, Tabla 1) a partir de 5-n-butil-5-etil-2-oximinotiazolidin-4-ona;
5-iso-butil-2-metilcarbamoiloxiiminotiazolidin-4-ona (Compuesto N° 38, Tabla 1) a partir de 5-iso-butil-2-oximinotiazolidin-4-ona;

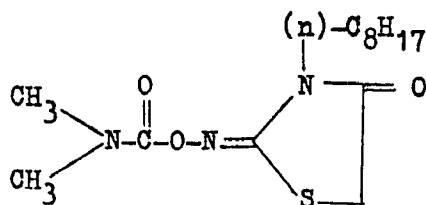


5-iso-propil-2-metilcarbamoiloxiiminotiazolidin-4-ona
(Compuesto N^o 39, Tabla 1) a partir de 5-isopropil-2-oximinotiazolidin-4-ona; y

- 5-etil-2-metilcarbamoiloxiiminotiazolidin-4-ona
(Compuesto N^o 40, Tabla 1) a partir de 5-etil-2-oximi-
notiazolidin-4-ona.

EJEMPLO 13

- Este ejemplo ilustra la preparación de 3-n-
octil-2-dimetilcarbamoiloxiiminotiazolidin-4-ona (Com-
puesto N^o 6, Tabla 1), que tiene la fórmula:



- Se suspenden 4,5 g de 2-oximino-3-n-octil-
tiazolidin-4-ona en 150 ml de benceno seco y se añaden,
en pequeñas porciones, a temperatura ambiente, 1 g de
hidruro sódico en forma de una dispersión al 50 % en
aceite mineral. Una vez cesada la efesvescencia inicial,
la mezcla se refluje durante 30 minutos y se enfría en-
tonces. Se añaden luego 2,2 g de cloruro de dimetilcar-
bamoilo y la mezcla se refluje de nuevo durante 60 mi-
nutos, tras lo cual la mezcla se enfría, se vierte en
agua, se separa la capa bencénica, se lava con agua y
se seca sobre sulfato de magnesio anhidro. Después de
la filtración, el filtrado se evapora a presión reduci-
da y el sólido residual se recristaliza en éter de petró-
leo para producir 3-n-octil-2-dimetilcarbamoiloxiimino-
tiazolidin-4-ona, que tiene un punto de fusión de 52°C.



402479

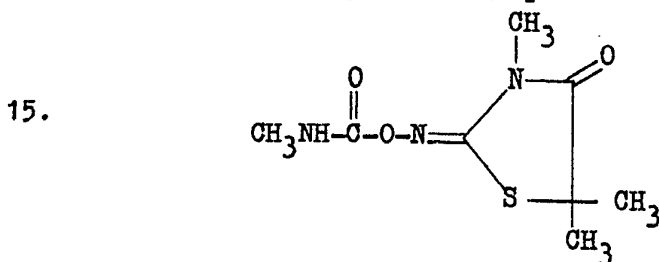
EJEMPLO 14

Mediante un procedimiento similar al ilustrado en el ejemplo anterior, se preparan también los siguientes compuestos, a partir de las oximas apropiadas:

- 5. 3,5,5-trimetil-2-dimetilcarbamoiloxiiminotiazolidin-4-ona (Compuesto N^o 7, Tabla 1) a partir de 3,3,5-trimetil-2-oximinotiazolidin-4-ona; y
- 3-metil-2-dimetilcarbamoiloxiiminotiazolidin-4-ona (Compuesto N^o 11, Tabla 1) a partir de 3-metil-2-oximinotiazolidin-4-ona.

EJEMPLO 15

Este ejemplo ilustra la preparación de 3,3,5-trimetil-2-metilcarbamoiloxiiminotiazolidin-4-ona (compuesto N^o 4, Tabla 1) que tiene la fórmula:



- Se añaden 0,05 g de hidruro sódico a 0,49 g de 5,5-dimetil-2-metilcarbamoiloxiiminotiazolidin-4-ona (compuesto N^o 8, Tabla 1) en 25 ml de dimetilformamida. Se desprende hidrógeno en un periodo de 5 minutos aproximadamente, tras lo cual la mezcla se calienta suavemente durante 10 minutos. Se añaden 2 cm³ de yoduro de metilo y la mezcla se calienta suavemente durante 15 minutos más, tras lo cual se enfría, se vierte en agua y se extracta con cloroformo. El extracto clorofórmico se lava con agua y se seca sobre sulfato de magnesio anhidro. Después de filtrar, el filtrado se evapora a presión
- 20.
 - 25.



reducida y el aceite resultante se tritura con n-hexano, para producir 3,5,5-trimetil-2-metilcarbamoiloxiiminotiazolidin-4-ona, idéntica al producto obtenido mediante el método del ejemplo 9.

5. EJEMPLO 16

Mediante un procedimiento similar al ilustrado en el ejemplo anterior, se preparan otros compuestos de la invención, a partir de los reactantes apropiados, como sigue:

10. 3-etil-5,5-dimetil-2-metilcarbamoiloxiiminotiazolidin-4-ona (Compuesto Nº 10, Tabla 1) a partir de 5,5-dimetil-2-metilcarbamoiloxiiminotiazolidin-4-ona (Compuesto Nº 8, Tabla 1) y yoduro de etilo;
 15. 3-iso-propil-5,5-dimetil-2-metilcarbamoiloxiiminotiazolidin-4-ona (Compuesto Nº 12, Tabla 1) a partir de (5,5-dimetil-2-metilcarbamoiloxiiminotiazolidin-4-ona (Compuesto Nº 8, Tabla 1) y bromuro de iso-propilo;
 20. 3-metiltiometil-5,5-dimetil-2-metilcarbamoiloxiiminotiazolidin-4-ona (Compuesto Nº 13, Tabla 1) a partir de 5,5-dimetil-2-metilcarbamoiloxiiminotiazolidin-4-ona (Compuesto Nº 8, Tabla 1) y metil-clorometil-tioéter;
 25. 3-alil-5,5-dimetil-2-metilcarbamoiloxiiminotiazolidin-4-ona (Compuesto Nº 15, Tabla 1) a partir de 5,5-dimetil-2-metilcarbamoiloxiiminotiazolidin-4-ona (Compuesto Nº 8, Tabla 1) y bromuro de alilo;
 30. 3-metil-5-iso-propil-2-metilcarbamoiloxiiminotiazolidin-4-ona (Compuesto Nº 16, Tabla 1) a partir de 5-iso-propil-2-metilcarbamoiloxiiminotiazolidin-4-ona (Compuesto Nº 38, Tabla 1) y yoduro de metilo;
30. 3-metil-5-etil-2-metilcarbamoiloxiiminotiazolidin-4-ona



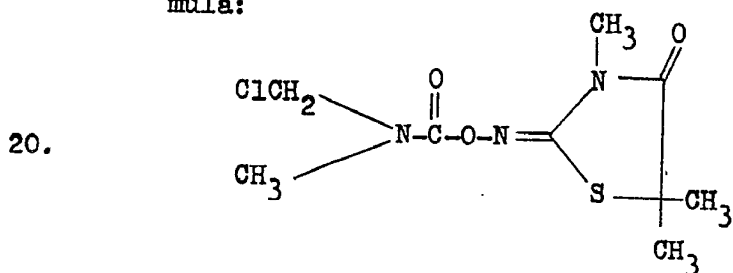
- (Compuesto Nº 17, Tabla 1) a partir de 5-etil-2-metil-carbamoiloxiiminotiazolidin-4-ona (Compuesto Nº 40, Tabla 1) y yoduro de metilo;
- 3-metil-5-iso-propil-2-metilcarbamoiloxiiminotiazolidin-4-ona (Compuesto Nº 19, Tabla 1) a partir de 5-iso-propil-2-metilcarbamoiloxiiminotiazolidin-4-ona (Compuesto Nº 39, Tabla 1) y yoduro de metilo;
5. 3-etil-5-iso-butil-2-metilcarbamoiloxiiminotiazolidin-4-ona (Compuesto Nº 21, Tabla 1) a partir de 5-iso-butil-2-metil-carbamoiloxiiminotiazolidin-4-ona (Compuesto Nº 38, Tabla 1) y yoduro de etilo;
10. 3-metil-5,5-dietil-2-metilcarbamoiloxiiminotiazolidin-4-ona (Compuesto Nº 22, Tabla 1) a partir de 5,5-dietil-2-metilcarbamoiloxiiminotiazolidin-4-ona (Compuesto Nº 20, Tabla 1) y yoduro de metilo;
15. 3-etil-5-iso-propil-2-metilcarbamoiloxiiminotiazolidin-4-ona (Compuesto Nº 24, Tabla 1) a partir de 5-iso-propil-2-metil-carbamoiloxiiminotiazolidin-4-ona (Compuesto Nº 39, Tabla 1) y yoduro de etilo;
20. 3-metil-5-n-butil-5-etil-2-metilcarbamoiloxiiminotiazolidin-4-ona (Compuesto Nº 26, Tabla 1) a partir de 5-n-butil-5-etil-2-metilcarbamoiloxiiminotiazolidin-4-ona (Compuesto Nº 25, Tabla 1) y yoduro de metilo;
- 3-bencil-5,5-dimetil-2-metilcarbamoiloxiiminotiazolidin-4-ona (Compuesto Nº 29, Tabla 1) a partir de 5,5-dimetil-2-metilcarbamoiloxiiminotiazolidin-4-ona (Compuesto Nº 8, Tabla 1) y cloruro de bencilo;
25. 3-iso-butil-5,5-dimetil-2-metilcarbamoiloxiiminotiazolidin-4-ona (Compuesto Nº 30, Tabla 1) a partir de 5,5-dimetil-2-metilcarbamoiloxiiminotiazolidin-4-ona (Compuesto
- 30.



- Nº 8, Tabla 1) y bromuro de iso-butilo;
 3-etoxicarbonilmetil-5,5-dimetil-2-metilcarbamoil-oxi-
 iminotiazolidin-4-ona (Compuesto Nº 31, Tabla 1) a par-
 tir de 5,5-dimetil-2-metilcarbamoiloxiiminotiazolidin-
 4-ona (Compuesto Nº 8, Tabla 1) y cloroacetato de etilo;
 5. 3(2,5-dicloro-2,6-difluorpirid-4-il)-5,5-dimetil-2-me-
 tilcarbamoiloxiiminotiazolidin-4-ona (Compuesto Nº 41,
 Tabla 1) a partir de 5,5-dimetil-2-metilcarbamoiloxi-
 iminotiazolidin-4-ona (Compuesto Nº 8, Tabla 1) y 3,5-
 dicloro-2,4,6-trifluorpiridina; y
 10. 3-pivaloilmetil-5,5-dimetil-2-metilcarbamoiloxiimino-
 tiazolidin-4-ona (Compuesto Nº 42, Tabla 1) a partir de
 5,5-dimetil-2-metilcarbamoiloxiiminotiazolidin-4-ona
 (Compuesto Nº 8, Tabla 1) y clorometil-t-butil-cetona.

15. EJEMPLO 17

Este ejemplo ilustra la preparación de 3,5,5-trimetil-2-(N-clorometil-N-metilcarbamoil)oxiiminotiazolidin-4-ona (Compuesto Nº 33, Tabla 1) que tiene la fórmula:



- A una solución de 15,6 g de 3,5,5-trimetil-2-
 metilcarbamoiloxiiminotiazolidin-4-ona en 100 ml de di-
 cloruro de metileno, se añaden 16 g de paraformaldehido.
 La mezcla se enfría a 0°C y se añaden, con agitación y
 25. enfriamiento externo, 30 ml de ácido clorhídrico concen-
 trado (densidad específica, 1,19). Se pasa cloruro de

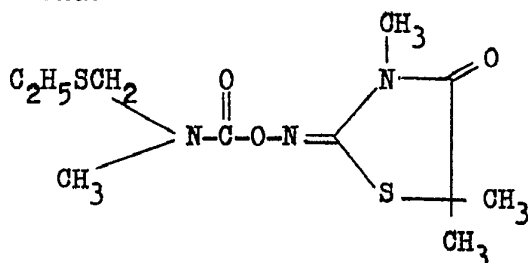


hidrógeno gaseoso por la mezcla durante 1 hora mientras que la temperatura se mantiene en 0°C.

5. La capa de cloruro de metileno se separa, se seca sobre sulfato de magnesio anhidro y se evapora para producir 3,5,5-trimetil-2-(N-clorometil-N-metilcarbamoil)-oxiiminotiazolidin-4-ona, que funde a 142°C.

EJEMPLO 18

10. Este ejemplo ilustra la preparación de 3,5,5-trimetil-2-(N-etiltiometil-N-metilcarbamoil)oxiiminotiazolidin-4-ona (Compuesto Nº 34, Tabla 1) que tiene la fórmula:



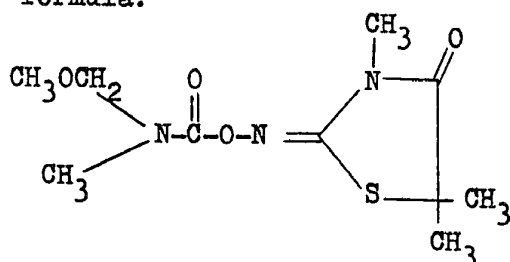
15. Se añaden 0,62 g de etanotiol a una solución de 0,23 g de sodio en 25 ml de etanol y a la mezcla agitada se añade una solución de 2,7 g de 3,5,5-trimetil-2-(N-clorometil-N-metilcarbamoil)oxiimino-tiazolidin-4-ona en 25 ml de etanol, a temperatura ambiente. Después de mantener a temperatura ambiente durante 18 horas, los componentes volátiles se separan por evaporación a presión reducida. El residuo se trata con agua (100 ml) y se extracta con cloroformo (2 x 25 ml). Los extractos se combinan, se secan sobre sulfato de magnesio anhidro y se evaporan para producir un sólido que se recristaliza en éter de petróleo (punto de ebullición 60 - 80°C),
- 20.
25. para producir 3,5,5-trimetil-2-(N-etiltiometil-N-metilcar-



bamoil)oxiiminotiazolidin-4-ona, que tiene un punto de fusión de 74°C.

EJEMPLO 19

5. Este ejemplo ilustra la preparación de 3,5,5-trimetil-2-(N-metoximetil-N-metilcarbamoil)oxiiminotiazolidin-4-ona (Compuesto Nº 35, Tabla 1), que tiene la fórmula:



10. Se disuelven 2 g de 3,3,5-trimetil-2-(N-clorometil-N-metilcarbamoil)oxiiminotiazolidin-4-ona en 50 ml de alcohol metílico, se calienta a 50°C durante unos cuantos minutos y se mantiene entonces a temperatura ambiente durante 18 horas. Tras enfriar a 0°C, se forma un precipitado cristalino que se recoge por filtración y se
15. recristaliza en metanol para dar 3,3,5-trimetil-2-(N-metoximetil-N-metilcarbamoil)oxiiminotiazolidin-4-ona, que funde a 116°C.

EJEMPLO 20

20. Mediante un procedimiento similar al descrito en el ejemplo anterior, se efectúa la preparación de otro compuesto de la invención empleando los reactantes apropiados, en la forma siguiente:
- 3,5,5-trimetil-2(N-etoximetil-N-metilcarbamoil)oxiiminotiazolidin-4-ona (Compuesto Nº 36, Tabla 1) a partir de
25. 3,5,5-trimetil-2(N-clorometil-N-metilcarbamoil)oxiiminotiazolidin-4-ona (Compuesto Nº 22, Tabla 1) y alcohol

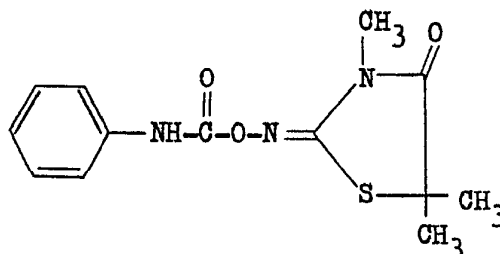
402479



etílico.

EJEMPLO 21

Este ejemplo ilustra la preparación de 3,3,5-trimetil-2-fenilcarbamoiloxiiminotiazolidin-4-ona (Compuesto N° 18, Tabla 1) que tiene la fórmula:



5. A una solución de 3,5,5-trimetil-2-oximinotiazolidin-4-ona (2,6 g) en cloroformo (50 ml) se añade fenilisocianato (1,8 g) y trietilamina (2 gotas). La mezcla se mantiene a temperatura ambiente durante 18 horas, tras lo cual se separan los componentes volátiles mediante evaporación a presión reducida y el sólido residual se reorristaliza en éter dietílico para producir 3,5,5-trimetil-2-fenilcarbamoiloxiiminotiazolidin-4-ona, punto de fusión a 98°C.

EJEMPLO 22

10. Mediante un procedimiento similar al ilustrado en el ejemplo anterior, se preparan también los siguientes compuestos empleando los reactantes apropiados, como sigue:

20. 3-metil-2-fenilcarbamoiloxiiminotiazolidin-4-ona (Compuesto N° 28, Tabla 1) a partir de 3-metil-2-oximinotiazolidin-4-ona e isocianato de fenilo; y

25. 3,5,5-trimetil-2(3,4-diclorofenil)carbamoiloxiiminotiazolidin-4-ona (Compuesto N° 37, Tabla 1) a partir de 3,5,5-trimetil-2-oximinotiazolidin-4-ona e isocianato de



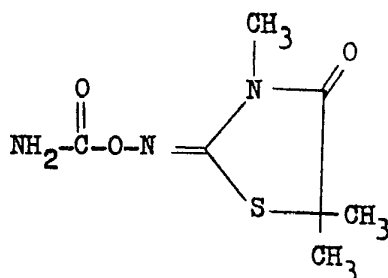
3,4-diclorofenilo.

402479

EJEMPLO 23

Este ejemplo ilustra la preparación de 3,5,5-trimetil-2-carbamoiloxiiminotiazolidin-4-ona (Compuesto N^o 27, Tabla 1) que tiene la fórmula:

5.



A una solución de 5 g de 3,5,5-trimetil-2-oxiiminotiazolidin-4-ona en 200 ml de cloroformo, se añade una solución de 3 g de fosgeno en 30 ml de tolueno. Después de agitar durante 1 hora a temperatura ambiente, la mezcla se enfría a 0°C y se pasa amoníaco gaseoso por la misma durante 15 minutos. Los disolventes se separan por evaporación a presión reducida y el sólido residual se recristaliza en una mezcla de tolueno y éter de petróleo (punto de ebullición 60-80°C) para producir un sólido que no funde, pero que sublima a una temperatura superior a 300°C.

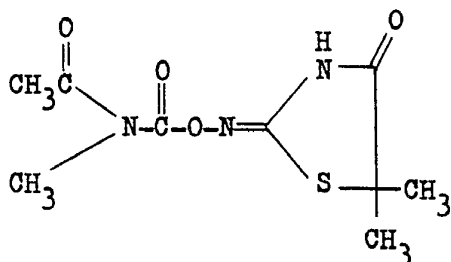
10.

15.

EJEMPLO 24

Este ejemplo ilustra la preparación de 5,5-dimetil-2-(N-acetil-N-metilcarbamoil)oxiiminotiazolidin-4-ona (Compuesto N^o 14, Tabla 1), que tiene la fórmula:

20.

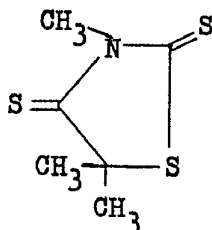




- A una solución de 1 g de 5,5-dimetil-2-metil-carbamoiiloxiiminotiazolidin-4-ona en 20 ml de piridina, se añaden lentamente, con enfriamiento externo para mantener la temperatura de reacción por debajo de 5°C, 2 ml de cloruro de acetilo. Una vez completada la adición, la mezcla se mantiene a 100°C durante 15 minutos y se vierte entonces en agua helada. La mezcla se extrae con cloroformo, se lavan los extractos con una solución acuosa al 5 % p/v de ácido clorhídrico y con agua, se secan sobre sulfato de magnesio anhidro y se evaporan a presión reducida para producir 5,5-dimetil-2-(N-acetil-N-metilcarbamoiil)oxiiminotiazolidin-4-ona, que funde a 161°C.

EJEMPLO 25

- Este ejemplo ilustra la preparación de 3,5,5-trimetiltiazolidin-2,4-ditiona, que tiene la fórmula:



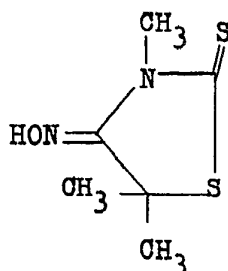
- Se refluje con agitación durante 4 horas, una mezcla de 8,7 g de 3,5,5-trimetiltiazolidin-2-ona-4-tiona, 6 g de pentasulfuro de fósforo y 150 ml de dioxano, tras lo cual la mezcla se mantiene a temperatura ambiente durante 18 horas. El líquido se decanta, el residuo sólido se lava con dioxano caliente (2 x 25 ml) y los lavados se combinan con el líquido decantado, calentándose con carbón animal (5 g) y polvo de zinc (6 g) durante 10 minutos. La mezcla se filtra mientras está aún caliente, y el disolvente se evapora a presión reducida para producir un sólido residual, el cual se recristaliza en eta-



nol para obtener la 3,5,5-trimetiltiazolidin-2,4-ditona, que funde a 90°C.

EJEMPLO 26

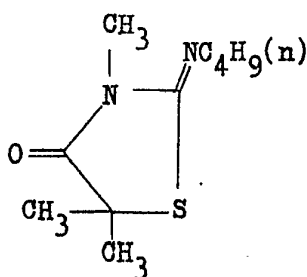
5. Este ejemplo ilustra la preparación de 3,5,5-trimetil-4-oximino-tiazolidin-2-tiona, que tiene la fórmula:



10. Se refluje durante 8 horas, una mezcla de 6 g de 3,5,5-trimetiltiazolidin-2,4-ditona, 11 g de hidrócloruro de hidroxilamina, 12 ml de piridina y 150 ml de etanol. El etanol se evapora a presión reducida y se añaden al residuo 200 ml de agua. La mezcla se extrae con cloroformo (3 x 50 ml), lavándose los extractos clorofórmicos combinados con una solución al 5 % p/v de ácido clorhídrico (3 x 100 ml) y con 100 ml de agua, se secan sobre sulfato de magnesio anhidro y se evaporan a presión reducida para producir un residuo sólido. Este residuo se re-cristaliza en éter de petróleo (punto de ebullición 80 - 100°C) para producir 3,5,5-trimetil-4-oximinotiazolidin-2-tiona, que tiene un p.f. de 142°C.
- 15.
- 20.

EJEMPLO 27

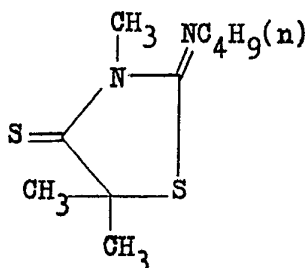
Este ejemplo ilustra la preparación de 3,5,5-trimetil-2-n-butil-iminotiazolidin-4-ona, que tiene la fórmula:



Se refluje durante 8 horas, una mezcla de 57,8 g de 3,5,5-trimetiltiazolidin-4-ona-2-tiona, en 25 g de n-butilamina y 200 ml de etanol, tras lo cual se separan por evaporación a presión reducida el etanol y el exceso de n-butilamina. El aceite residual se destila para producir 3,5,5-trimetil-2-n-butyliminotiazolidin-4-ona, que hierve a 90°C/0,16 mm de Hg, que tiene un $n_D^{21} = 1,5079$.

10. EJEMPLO 28

Este ejemplo ilustra la preparación de 3,5,5-trimetil-2-n-butyliminotiazolidin-4-tiona, que tiene la fórmula:



15. Se refluje durante 8 horas, con fuerte agitación, una mezcla de 42,8 g de 3,5,5-trimetil-2-n-butyliminotiazolidin-4-ona, 17,8 g de pentasulfuro de fósforo y 200 ml de dioxano, tras lo cual se decanta el líquido, se calienta con carbón animal (2 g) durante 10 minutos,

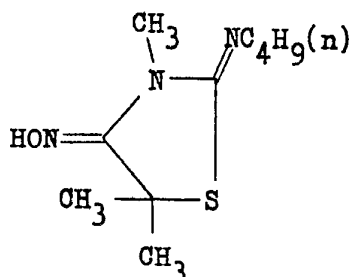
20. se filtra mientras aún está caliente y se evapora entonces a presión reducida. El aceite residual se destila



para producir 3,5,5-trimetil-2-n-butyliminotiazolidin-4-tiona, que tiene un punto de ebullición de 101-102°C/0,22 mm de Hg.

EJEMPLO 29

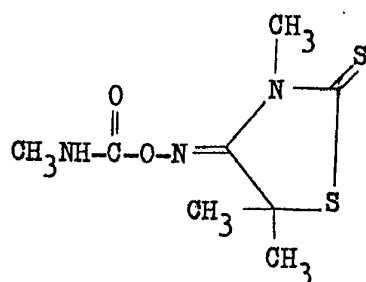
5. Este ejemplo ilustra la preparación de 3,5,5-trimetil-2-n-butylimino-4-oximinotiazolidina, que tiene la fórmula:



- Se refluje hasta cesar completamente el desprendimiento de sulfuro de hidrógeno (16 horas), una mezcla de 18,6 g de 3,5,5-trimetil-2-n-butyliminotiazolidin-4-tiona, 17,5 g de hidrocloreuro de hidroxilamina, 18,2 ml de piridina y 150 ml de etanol. El etanol se separa por evaporación a presión reducida y se ajusta el pH de la mezcla residual a 7 con ácido clorhídrico concentrado.
10. La mezcla se extracta entonces con cloroformo, se secan los extractos sobre sulfato de magnesio anhidro y se evaporan para producir un aceite residual, el cual tras la trituración con éter de petróleo de bajo punto de ebullición, proporciona un sólido. Este sólido se recristaliza en etanol acuoso para producir 3,5,5-trimetil-2-n-butylimino-4-oximinotiazolidina, que tiene un punto de fusión de 137°C.

EJEMPLO 30

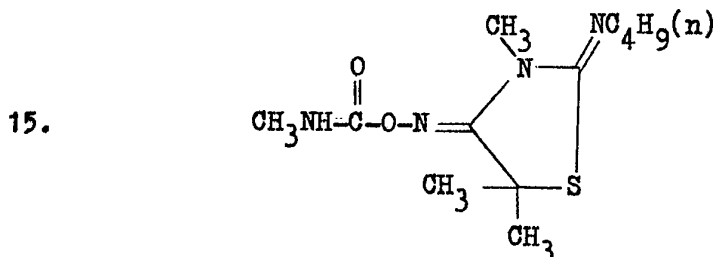
25. Este ejemplo ilustra la preparación de 3,5,5-trimetil-4-metil-carbamoiioximinotiazolidin-2-tiona (Compuesto N° 44, Tabla 3) que tiene la fórmula:



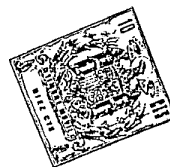
5. A una solución de 5,7 g de 3,5,5-trimetil-4-oximinotiazolidin-2-tiona en 100 ml de cloroformo, se añaden 2,1 g de isocianato de metilo y 3 gotas de trietilamina. La mezcla se mantiene a temperatura ambiente durante 6 horas, tras lo cual se separan los componentes volátiles por evaporación a presión reducida, y el sólido residual se recristaliza en tolueno para producir 3,5,5-trimetil-4-metilcarbamoyloximinotiazolidin-2-tiona, que funde a 147°C.
- 10.

EJEMPLO 31

Este ejemplo ilustra la preparación de 3,5,5-trimetil-2-n-butilimino-4-metilcarbamoyloximinotiazolidina (Compuesto N° 46, Tabla 3) que tiene la fórmula:



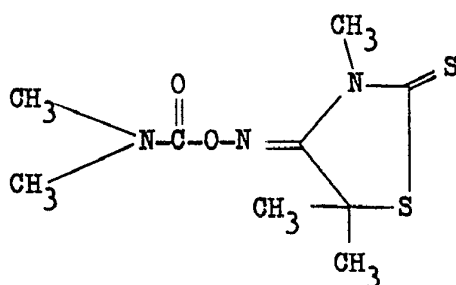
20. A una solución de 2,6 g de 3,5,5-trimetil-2-n-butilimino-4-oximino-tiazolidina en 50 ml de cloroformo, se añaden, a temperatura ambiente, 3 ml de isocianato de metilo y la mezcla se mantiene a esta temperatura durante 18 horas. La evaporación de la porción volátil a presión reducida proporciona un aceite viscoso que se identifica



por espectroscopia infra-roja y R.M.N. como 3,5,5-trimetil-2-n-butylimino-4-metilcarbamoiloximinotiazolidina.

EJEMPLO 32

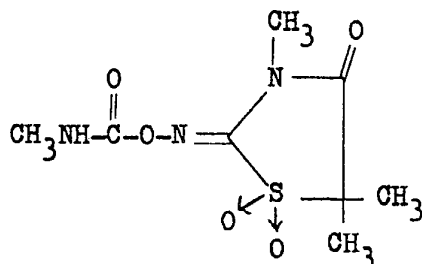
5. Este ejemplo ilustra la preparación de 3,5,5-trimetil-4-dimetilcarbamoiloximinotiazolidin-2-tiona (Compuesto N° 45, Tabla 1) que tiene la fórmula:



10. Se refluje durante 90 minutos, una mezcla de 2,6 g de 3,5,5-trimetil-4-oximinotiazolidin-2-tiona, 30 ml de cloroformo, 10 ml de piridina y 2 ml de cloruro de dimetilcarbamoilo, tras lo cual se separan los componentes volátiles por evaporación a presión reducida. El residuo se trata con agua, se recoge por filtración y
15. se recristaliza en etanol para producir 3,5,5-trimetil-4-dimetilcarbamoiloximinotiazolidin-2-tiona, que funde a 218°C.

EJEMPLO 33

20. Este ejemplo ilustra la preparación del compuesto 1,1-dióxido de 3,5,5-trimetil-2-metilcarbamoiloximinotiazolidin-4-ona (Compuesto N° 43, Tabla 1) que tiene la fórmula:

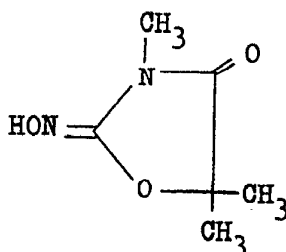




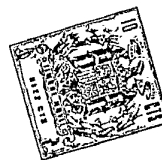
- A una mezcla de 4,6 g de 3,5,5-trimetil-2-metil-carbamoiiloxiimino-tiazolidin-4-ona y 25 ml de ácido acético glacial, se añaden, a temperatura ambiente, 3 ml de una solución de peróxido de hidrógeno de 30 volúmenes,
5. tras lo cual la mezcla se mantiene a temperatura ambiente durante 72 horas. Los componentes volátiles se separan por evaporación a presión reducida y el residuo se lava con éter de petróleo (punto de ebullición 40-60°C) para producir 1,1-dióxido de 3,5-trimetil-2-metil-carbamoiiloxiiminotiazolidin-4-ona que tiene un punto de fusión de 118°C. Los lavados de éter de petróleo se evaporan para producir una mezcla oleosa de 1-óxido 3,5,5-trimetil-2-metilcarbamoiiloxiiminotiazolidin-4-ona con cierta parte del dióxido.
- 10.

15. EJEMPLO 34

Este ejemplo ilustra la preparación de 2-oxi-mino-3,5,5-trimetiloxazolidin-4-ona, que tiene la fórmula:



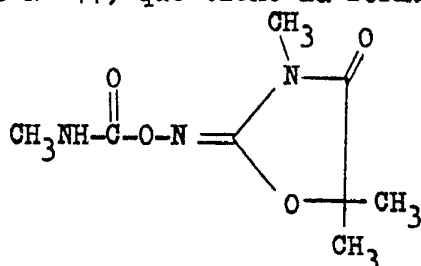
20. Se refluje durante 4 horas una mezcla de 15 g de 3,5,5-trimetiloxazolidin-4-ona-2-tiona, 25 g de hidrocloreuro de hidroxilamina, 27 g de piridina y 200 ml de etanol, tras lo cual se separa la porción volátil por evaporación a presión reducida. El aceite residual se
25. vierte en 200 ml de agua y el sólido precipitado se recoge por filtración, se lava con agua y se seca para produ-



cir 2-oximino-3,5,5-trimetil-oxazolidin-4-ona, que tiene un punto de fusión de 246°C.

EJEMPLO 35

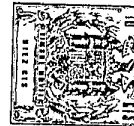
5. Este ejemplo ilustra la preparación de 3,5,5-trimetil-2-metilcarbamoiloxiiminooxazolidin-4-ona (Compuesto N° 47) que tiene la fórmula:



10. Una mezcla de 5,9 g de 2-oximino-3,5,5-trimetiloxazolidin-4-ona, 100 ml de cloroformo y 2,2 g de isocianato de metilo, se mantiene en una atmósfera libre de humedad, a temperatura ambiente, durante 18 horas. La evaporación de la porción volátil de la mezcla bajo presión reducida proporciona la 3,5,5-trimetil-2-metil-carbamoiloxiiminooxazolidin-4-ona, que funde a 135°C.

15. EJEMPLO 36

20. La actividad de una serie de los compuestos de este invento con respecto a varias plagas de insectos y otros invertebrados se sometió a investigación. Los compuestos de este invento, se utilizaron en forma de preparación líquida que contenía en peso del compuesto 0,1 %, excepto en los ensayos con Aedes aegypti en los cuales la preparación contenía 0,01 % en peso del compuesto. Las preparaciones se llevaron a cabo disolviendo cada uno de los compuestos en una mezcla de disolventes constituida por 4 partes en volúmen de acetona y 1 parte en volúmen de alcohol de diacetona. Las soluciones se diluyeron a
- 25.



5. continuación con agua que contenía 0,01 % en peso de un agente humectante que el comercio expende con el nombre comercial de "LISSAPOL" NX hasta que las preparaciones líquidas contenían la concentración precisa del compuesto. ("LISSAPOL" es una marca registrada).

10. El procedimiento de ensayo adoptado con respecto a cada insecto que se ensayó, era prácticamente el mismo y comprendía el soportar unos cuantos insectos en algún medio que podía ser una planta anfitriona o alguno de los productos de que el insecto se alimenta, y tratar el insecto o la planta anfitriona o ambos con las preparaciones.

La mortalidad de los insectos se comprobaba en periodos variables de 1 a 3 días después del tratamiento.

15. En la siguiente Tabla 4 se proporcionan los resultados de los ensayos. En esta tabla, la primera columna indica el nombre de la especie de la plaga. Cada una de las ulteriores columnas indica la planta anfitriona o el medio en el cual estaba soportada la especie en cuestión, el número de días que se dejaron pasar después del tratamiento antes de evaluar la mortalidad de las plagas y los resultados obtenidos para cada uno de los compuestos enumerados en las Tablas 1 a 3 anteriores. La evaluación se expresa en enteros que oscilan del 0 al 3.

25. 0 representa una mortalidad inferior al 30 %
1 representa una mortalidad de 30 - 49 %
2 representa una mortalidad de 50 - 90 %
3 representa una mortalidad superior al 90 %

El símbolo "A" indica un efecto de anti-alimentación.

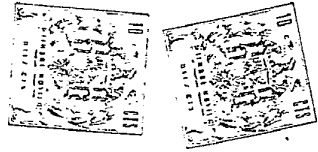
30. Un guión (-) en la tabla 4 indica que no se llevó a cabo ningún ensayo.

402479

- 54 -

Tabla 4

Especie de la plaga	Medio soporte	Nº de días	CC			
			1	2	4	6
<u>Tetranychus telarius</u> (ácaros de araña roja, adultos)	judía francesa	3	0	0	3	3
<u>Tetranychus telarius</u> (ácaros de araña roja, huevos)	judía francesa	3	0	0	0	-
<u>Aphis fabae</u> (áfidos verdes)	judía ancha	2	-	0	3	0
<u>Megoura viciae</u> (áfidos negros)	judía ancha	2	-	0	3	0
<u>Aedes aegypti</u> (larvas de mosquito)	agua	1	3	0	0	-
<u>Aedes aegypti</u> (adultos de mosquito)	tablero	1	1	0	0	0
<u>Musca doméstica</u> (moscas comunes - ensayo de contacto*)	leche/azúcar	2	2	2	0	1
<u>Musca doméstica</u> (moscas comunes - ensayo residual*)	tablero	2	0	0	0	0
<u>Blattella germánica</u> (cucarachas)		1	-	-	-	-



402479

3

COMPUESTO N2																
1	2	4	6	8	9	10	11	12	13	15	17	19	20	22	23	24
0	0	3	3	0	2	3	3	3	3	0	0	0	2	3	3	1
0	0	0	-	1	0	0	0	3	0	0	2	0	0	3	0	2
-	0	3	0	0	0	3	3	3	3	3	3	3	0	3	3	3
-	0	3	0	0	0	3	3	3	3	0	3	3	0	3	3	3
3	0	0	-	3	0	2	0	1	0	0	0	0	0	3	0	0
1	0	0	0	2	0	0	1	0	0	0	0	0	1	2	0	0
2	2	0	1	0	3	0	0	2	0	2	-	-	-	2	1	0
0	0	0	0	1	0	0	0	0	-	0	-	-	-	0	0	0
-	-	-	-	0	0	0	0	2	0	1	0	3	0	3	3	0



402479

402479

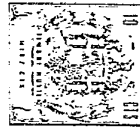
Tabla 4 (Continuación)

Especie de la plaga	Medio soporte	No de días	COMPUERTO No																									
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23			
<u>Pieris brassicae</u> (orugas blancas de repollo - ensayo sistémico)	repollo	2	3	0	2	A	3	A	3	A	3	A	2	A	2	A	0	A	0	A	2	A	0	A	3	A	0	A
<u>Pieris brassicae</u> (orugas blancas de repollo - ensayo de contacto)	repollo	2	0	0	3	A	0	0	0	0	0	0	3	A	3	A	0	A	0	A	0	0	0	0	3	A	0	A
<u>Plutella maculipennis</u> (polillas negras diamante, larvas - ensayo sistémico)	mostaza	2	0	0	2	A	0	0	0	0	0	0	2	A	0	A	0	A	0	A	0	0	0	0	0	0	0	A
<u>Plutella maculipennis</u> (polillas negras diamante, larvas - ensayo de contacto)	mostaza	2	-	-	-	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<u>Phaedon cochleariae</u> (escarabajos de mostaza - ensayo residual)	mostaza	2	0	2	3	0	0	0	3	3	3	3	2	2	2	3	0	2	3	0	2	0	0	0	3	2	0	0
<u>Phaedon cochleariae</u> (escarabajos de mostaza - ensayo sistémico)	mostaza	2	3	-	-	0	-	0	-	-	-	0	0	A	0	-	-	-	-	-	0	-	-	-	-	-	-	0
<u>Calandra granaria</u> (escarabajos del grano)	grano	2	-	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	2	0	0	0
<u>Tribolium confusum</u> (escarabajos de harina)	grano	2	-	-	-	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<u>Meloidogyne incognita</u> (nematodos)	agua	1	-	0	0	0	2	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	3	0	0	0	0	0

402479

T a b l a 4 (Continuación).

Especie de la plaga	Medio soporte	Nº de días				
			1	2	4	5
<u>Pieris brassicae</u> (orugas blancas de repollo - ensayo sistémico)	repollo	2	3	0	2	A
<u>Pieris brassicae</u> (orugas blancas de repollo - ensayo de contacto)	repollo	2	0	0	3	A
<u>Plutella maculipennis</u> (polillas negras diamante, larvas - ensayo sistémico)	mostaza	2	0	0	2	A C
<u>Plutella maculipennis</u> (polillas negras diamante, larvas - ensayo de contacto)	mostaza	2	-	-	-	C
<u>Phaedon cochleariae</u> (escarabajos de mostaza - ensayo residual)	mostaza	2	0	2	3	C
<u>Phaedon cochleariae</u> (escarabajos de mostaza - ensayo sistémico)	mostaza	2	3	-	-	A C
<u>Calandra granaria</u> (escarabajos del grano)	grano	2	-	0	0	0
<u>Tribolium confusum</u> (escarabajos de harina)	grano	2	-	-	-	-
<u>Meloidogyne incognita</u> (nemátodos)	agua	1	-	0	0	0



402479

COMPUESTO Nº																						
1	2	4	5	7	9	10	11	12	15	17	18	19	20	21	22	23						
3	0	2	3	3	3	3	2	0	-	3	2	-	0	3	3	0						
		A		A	A	A	A	A		A	A		A	A	A	A						
0	0	3	0	0	0	3	3	0	0	3	0	0	0	3	3	0						
		A				A	A	A		A				A	A							
0	0	2	0	0	0	2	0	0	-	0	0	-	0	0	0	0						
		A		A	A	A	A			A				A	A	A						
-	-	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0						
						A	A	A							A							
0	2	3	0	0	3	3	3	2	2	3	0	2	0	0	3	2						
3	-	-	0	-	-	-	0	0	-	-	-	-	0	-	-	0						
A							A															
-	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	1	0	2	0						
-	-	-	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0						
-	0	0	0	2	0	3	0	0	0	0	0	3	3	3	0	0						

402479

402479

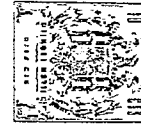
T a b l a 4 (Continuación)

Especie de la plaga	Medio soporte	Nº de días	COMPUESTO Nº														
			26	29	30	31	32	33	35	36	43	43A	44	46	47		
<u>Tetranychus telarius</u> (ácaros de araña roja, adultos)	Judía francesa	3	0	0	0	0	3	3	0	0	0	0	0	0	0	0	2
<u>Tetranychus telarius</u> (ácaros de araña roja, huevos)	Judía francesa	3	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<u>Aphis fabae</u> (áfidos verdes)	Judía ancha	2	0	0	0	0	3	3	3	0	0	0	3	0	0	3	
<u>Megoura viciae</u> (áfidos negros)	Judía ancha	2	0	0	0	0	3	3	3	0	0	0	3	0	0	3	
<u>Aedes aegypti</u> (larvas de mosquito)	agua	1	0	0	0	0	3	3	0	1	0	0	0	0	3	3	
<u>Aedes aegypti</u> (adultos de mosquito)	tablero	1	0	2	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	
<u>Musca doméstica</u> (moscas comunes - ensayo de contacto*)	leche/azúcar	2	2	0	1	0	2	0	0	0	0	2	1	0	0	3	
<u>Musca doméstica</u> (moscas comunes - ensayo residual*)	tablero	2	0	0	0	0	-	-	-	0	0	0	0	0	0	-	
<u>Blattella germanica</u> (cucarachas)		1	0	0	0	0	3	3	2	0	0	0	0	0	0	3	

402479

T a b l a 4 (Continuación)

Especie de la plaga	Medio soporte	Nº de días			
			26	29	30
<u>Tetranychus telarius</u> (ácaros de araña roja, adultos)	judía francesa	3	0	0	0
<u>Tetranychus telarius</u> (ácaros de araña roja, huevos)	judía francesa	3	0	0	0
<u>Aphis fabae</u> (áfidos verdes)	judía ancha	2	0	0	0
<u>Megoura viciae</u> (áfidos negros)	judía ancha	2	0	0	0
<u>Aedes aegypti</u> (larvas de mosquito)	agua	1	0	0	0
<u>Aedes aegypti</u> (adultos de mosquito)	tablero	1	0	2	0
<u>Musca doméstica</u> (moscas comunes - ensayo de contacto*)	leche/azúcar	2	2	0	1
<u>Musca doméstica</u> (moscas comunes - ensayo residual*)	tablero	2	0	0	0
<u>Blattella germanica</u> (cucarachas)		1	0	0	0



402479

COMPUESTO N°												
26	29	30	31	32	33	35	36	43	43A	44	46	47
0	0	0	0	3	3	0	0	0	0	1	0	2
0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	3	3	3	0	0	0	3	0	3
0	0	0	0	3	3	3	0	0	0	3	0	3
0	0	0	0	3	3	0	1	0	0	0	3	3
0	2	0	2	0	0	-	0	0	0	0	0	2
2	0	1	0	2	0	0	0	2	1	0	3	-
0	0	0	0	-	-	-	0	0	0	0	0	-
0	0	0	0	3	3	2	0	0	0	0	0	3

402479

T a b l a 4 (Continuación)

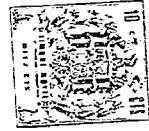
Especie de la plaga	Medio soporte	Nº de días	COMPUUESTO N°																
			24	26	29	30	31	32	33	35	41	43	44	45	46	47			
<u>Pieris brassicae</u> (orugas blancas de repollo - ensayo sistémico)	repollo	2	0	-	0	3	0	0	0	0	2	-	3	0	0	0	0	0	0
<u>Pieris brassicae</u> (orugas blancas de repollo - ensayo de contacto)	repollo	2	2	3	3	0	0	0	-	2	2	0	0	0	0	3	0	0	0
<u>Plutella maculipennis</u> (polillas negras diamante, larvas - ensayo sistémico)	mostaza	2	0	-	0	0	0	0	0	0	0	-	0	0	0	3	0	0	0
<u>Plutella maculipennis</u> (polillas negras diamante, larvas - ensayo de contacto)	mostaza	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-	0	0	0	0	0	0	0
<u>Phaedon cochleariae</u> (escarabajos de mostaza - ensayo residual)	mostaza	2	1	0	0	0	0	3	3	0	0	-	0	0	0	1	0	0	0
<u>Phaedon cochleariae</u> (escarabajos de mostaza - ensayo sistémico)	mostaza	2	-	-	0	0	0	-	3	0	0	-	0	0	0	3	0	0	0
<u>Calandra granaria</u> (escarabajos del grano)	grano	2	0	0	0	0	2	0	0	0	0	-	0	0	0	0	0	0	0
<u>Tribolium confusum</u> (escarabajos de harina)	grano	2	0	0	0	0	0	2	0	0	0	-	0	0	0	0	0	0	0
<u>Meloidogyne incognita</u> (nematodos)	agua	1	0	0	0	3	0	3	0	0	0	-	0	0	3	2	3	2	0

402479

402479

T a b l a 4 (Continuación)

Especie de la plaga	Medio soporte	Nº de días	Nº de			
			24	26	29	31
<u>Pieris brassicae</u> (orugas blancas de repollo - ensayo sistémico)	repollo	2	0	-	0	
<u>Pieris brassicae</u> (orugas blancas de repollo - ensayo de contacto)	repollo	2	2 A	3 A	3	
<u>Plutella maculipennis</u> (polillas negras diamante, larvas - ensayo sistémico)	mostaza	2	0	-	0	
<u>Plutella maculipennis</u> (polillas negras diamante, larvas - ensayo de contacto)	mostaza	2	0	0	0	
<u>Phaedon cochleariae</u> (escarabajos de mostaza - ensayo residual)	mostaza	2	1 A	0 A	0	
<u>Phaedon cochleariae</u> (escarabajos de mostaza - ensayo sistémico)	mostaza	2	-	-	0	
<u>Calandra granaria</u> (escarabajos del grano)	grano	2	0	0	0	
<u>Tribolium confusum</u> (escarabajos de harina)	grano	2	0	0	0	
<u>Meloidogyne incognita</u> (nemátodos)	agua	1	0	0	0	3



402479

COMPUESTO Nº													
24	26	29	30	31	32	33	35	41	43	44	45	46	47
0	-	0	3 A	0	0	0	2	-	3	0	0	0	0
2 A	3 A	3	0 A	0 A	-	-	2	2	0	0	0	3 A	0
0	-	0	0	0	0	0	0	-	0	0 A	0	3 A	0 A
0	0	0	0	0	0	0 A	0	-	0	0	0	2 A	0
1 A	0 A	0	0	0 A	3 A	3 A	0 A	-	0	0 A	0	1 A	3 A
-	-	0	0	0	-	3 A	0 A	-	0	0 A	0	3 A	3 A
0	0	0	0	2	0	0	0	-	0	0	0	0	1
0	0	0	0	0	2	0	0	-	0	0	0	0	2
0	0	0	3	0	3	0	0	-	0	3	2	3	2



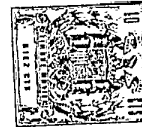
- * En el ensayo de contacto, las moscas fueron pulverizadas directamente; en el ensayo residual, las moscas se colocaron en un medio que habia sido previamente tratado. En los ensayos sintémicos, los preparados se aplican al suelo en el cual crecen las plantas anfitrionas.
- 5.

EJEMPLO 37

- Los compuestos de la invención se ensayaron con respecto a su actividad moluscidal y los detalles de los ensayos realizados fueron como sigue:
- 10.

- Una muestra pesada del compuesto a ensayar se disolvió en 0,5 cc de una mezcla de etanol y acetona (50:50 v/v). La solución se diluyó con 0,5 cc de agua y se vertió en un pellet de salvado en un cuenco de petri de vidrio y el pellet se secó en aire durante 24 horas. El peso de compuesto usado fue elegido de tal modo que el pellet seco contuviera 4 % en peso del ingrediente activo. En cada ensayo se efectuaron 2 réplicas consistentes en un cuenco de petri de plástico que contenía un pellet, 2 babosas y un papel de filtro mojado para mantener una elevada humedad relativa. Los cuencos se dejaron en ambiente frío (10°C). La mortandad se evaluó después de 6 días.
- 15.
- 20.

- Las babosas utilizadas fueron Agriolimax reticulatus (Mull), hipoalimentándose las mismas durante 24 horas antes de comenzar los ensayos. Los resultados del ensayo se muestran en la siguiente Tabla 5.
- 25.



T a b l a 5

Compuesto N°	% de muertes	Compuesto N°	% de muertes
1	50	20	100
7	100	21	50
9	100	22	100
10	100	23	100
12	50	26	100
15	100	32	100
16	100	33	50
17	50	35	100
19	50	47	100

EJEMPLO 38

- Los compuestos de esta invención fueron ensayados contra una variedad de enfermedades fungales foliares de las plantas. La técnica empleada fue la de pulverizar el follaje de las plantas sanas con una solución del compuesto del ensayo y embeber también el suelo en el cual crecían las plantas con otra solución del mismo compuesto de ensayo. Todas las soluciones de pulverización y embebido contenían 0,01 % del compuesto del ensayo. A continuación, las plantas se infectaron con la enfermedad que se deseaba controlar y después de un periodo de días, en función de la enfermedad particular, se evaluó visualmente el grado de enfermedad. Los resultados se muestran en la siguiente Tabla 6A, en la que el grado de enfermedad se expresa en forma de una gra-
- 5.
- 10.
- 15.



duación en la forma siguiente:

<u>Graduación</u>	<u>% de cantidad de enfermedad</u>
0	61 a 100
1	26 a 60
2	6 a 25
3	0 a 5

5. En la Tabla 6, la enfermedad se indica en la primera columna, indicándose en la segunda columna el tiempo transcurrido entre la infección de las plantas y la evaluación de la cantidad de enfermedad.
- 10.

T a b l a 6

Enfermedad y planta	Intervalo de tiempo (días)	Letra clave de la enfermedad (Tabla 6A)
<i>Puccinia recondita</i> (trigo)	7	A
<i>Phytophthora infestans</i> (tomate)	3	B
<i>Plasmopara viticola</i> (vid)	7	C
<i>Uncinula necator</i> (vid)	10	D
<i>Piricularia oryzae</i> (arroz)	7	E
<i>Podosphaera leucotricha</i> (manzana)	10	F
<i>Botrytis cinerea</i> (vid)	3	G

402479

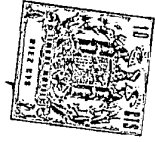


Tabla 6A

Compuesto Nº	Letra clave de la enfermedad						
	A	B	C	D	E	F	G
2	2	1	0	3	0	3	0
4	2	3	1	0	0	0	0
6	0	-	0	-	0	3	0
9	3	1	2	3	0	1	0
15	0	1	3	3	0	0	0
16	0	1	3	0	0	0	0
17	3	3	3	3	0	0	0
18	0	0	0	0	0	0	2
20	0	3	0	3	1	2	0
21	0	2	3	0	0	0	0
22	1	3	0	0	0	1	0
24	0	3	0	3	1	2	0
26	0	3	0	0	1	0	1
29	0	1	3	0	0	0	0
30	0	3	0	1	0	0	0
31	0	0	0	0	0	2	0
32	0	3	0	1	0	1	0
33	1	3	0	1	0	1	3
34	1	1	0	0	1	-	1
35	2	-	-	1	0	0	0
43	1	2	0	0	0	3	0
44	0	4	3	3	1	0	1
45	0	3	0	1	0	0	0



EJEMPLO 39

402479

5. Este ejemplo ilustra un polvo espolvoreable que se puede aplicar directamente a las plantas u otras superficies y comprende 1 % en peso del compuesto N^o 4 de la Tabla 1 y 99 % en peso de talco.

EJEMPLO 40

10. Se mezclaron en un mezclador adecuado 25 partes en peso del compuesto N^o 4 de la Tabla 1, 65 partes en peso de xileno y 10 partes de un alcohol de alquillaril poliéster ("Triton" X-100; "Triton" es una marca registrada). De esta forma se obtuvo un concentrado en emulsión que se podía mezclar con agua para producir una emulsión apropiada para su empleo en aplicaciones agrícolas.

EJEMPLO 41

15. Se mezclaron completamente 5 partes en peso del compuesto N^o 4 de la Tabla 1, en un mezclador apropiado, con 95 partes en peso de talco. De esta forma se obtuvo un polvo de espolvoreo.

EJEMPLO 42

20. Se mezclaron completamente 10 partes en peso del compuesto N^o 4 de la Tabla 1, 10 partes de un condensado de octilfenol-óxido de etileno ("Lissapol" NX; "Lissapol" es una marca registrada) y 80 partes en peso de alcohol de diacetona. De esta forma se obtuvo un concentrado que, al mezclarlo con agua, dio una dispersión acuosa idónea para aplicaciones en forma de pulverización para combatir plagas de insectos.

EJEMPLO 43

30. Este ejemplo ilustra una formulación líquida concentrada en forma de emulsión. Se mezclaron entre sí



los ingredientes indicados a continuación en las proporciones expuestas y se agitó la mezcla hasta que se formó la dispersión de los componentes.

		<u>% en peso</u>
5.	Compuesto Nº 4 (Tabla 1)	20
	"LUBROL" L ("Lubrol" es una marca registrada)	17
	Dodecylbencenosulfonato cálcico	3
	Dicloruro de etileno	45
10.	"AROMASOL" H ("Aromasol" es una marca registrada)	15
		<hr/>
		100
		<hr/>

EJEMPLO 44

Se molieron los ingredientes indicados a continuación en las proporciones indicadas para producir una mezcla en polvo fácilmente dispersable en líquidos.

		<u>% en peso</u>
15.	Compuesto Nº 10 (Tabla 1)	50
	Dispersol ("Dispersol" es una marca registrada)	5
20.	Arcilla caolínica	45
		<hr/>
		100
		<hr/>

EJEMPLO 45

Se preparó una composición en forma de gránulos fácilmente dispersables en un líquido (agua por ejemplo) moliendo juntos los cuatro primeros ingredientes indicados a continuación en presencia de agua y después se incorporó el acetato sódico. Se secó la mezcla y después se pasó por un tamiz del tamaño 44-100 de malla, Normas Británicas, para obtener el tamaño deseado de gránulos.



402479 % en peso

5.	Compuesto N° 11 (Tabla 1)	50
	Dispensol T	12,5
	Lignosulfonato cálcico	5
	Dodecylbencenosulfonato sódico	12,5
	Acetato sódico	20
		<hr/>
		100
		<hr/>

EJEMPLO 46

10. Se preparó una composición apropiada para recubrimiento de semillas mezclando los tres ingredientes que se indican a continuación en las proporciones expuestas.

		<u>% en peso</u>
	Compuesto N° 12 (Tabla 1)	80
15.	Aceite mineral	2
	Arcilla caolínica	18
		<hr/>
		100
		<hr/>

EJEMPLO 47

20. Se preparó una composición granular disolviendo el ingrediente activo en un disolvente, nebulizando la solución obtenida sobre los gránulos de piedra pómez y dejando que se evaporara el disolvente.

		<u>% en peso</u>
25.	Compuesto N° 22 (Tabla 1)	5
	Gránulos de piedra pómez	95
		<hr/>
		100
		<hr/>



402479

EJEMPLO 48

Se preparó una dispersión acuosa mezclando y moliendo los ingredientes dados a continuación en las proporciones expuestas.

5.		<u>% en peso</u>
	Compuesto Nº 47 (Tabla 1)	40
	Lignosulfonato cálcico	10
	Agua	50
		<hr/>
		100
		<hr/>

10.

A continuación se indican las composiciones o sustancias representadas por las varias marcas y nombres comerciales citadas en los ejemplos anteriores.

- 15. "LUBROL" L es un condensado de 1 mol de nonilfenol con 13 moles de óxido de etileno.
- "AROMASOL" H es una mezcla disolvente de alquilbencenos.
- "DISPERSOL" T es una mezcla de sulfato sódico y un condensado de formaldehído con la sal sódica de ácido naftalensulfónico.
- 20. "LISSAPOL" NX es un condensado de 1 mol de nonilfenol con 8 moles de óxido de etileno.
- 25. "TRITON" X-100 es un alcohol de alquilarilpoliéter.

N O T A

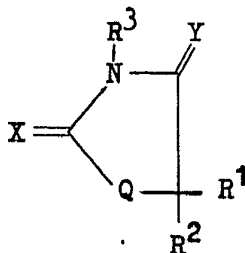
- 30. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente



indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con el nº 13723/71

5. de 7 de mayo de 1971, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES PESTICIDAS; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para preparar composiciones pesticidas, caracterizado porque comprende mezclar, como ingrediente activo, un compuesto de fórmula:



15. en la que Q es oxígeno o azufre, o el grupo sulfóxido o sulfona; R¹, R², R³, que pueden ser iguales o diferentes, son hidrógeno o radicales hidrocarbilo o heterocíclicos, sustituidos o insustituidos; e (i) X es un grupo de fórmula:

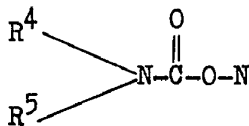


en la que R⁴ y R⁵, que pueden ser iguales o diferentes, son hidrógeno o radicales hidrocarbilo sustituidos o insustituidos, o los residuos acilo de ácidos carboxílicos o de ácidos que contienen azufre; e Y es oxígeno, azufre

me



o el radical hidrocarbílímíno; o (ii) Y es un grupo de fórmula:



5. en la que R⁴ y R⁵, que pueden ser iguales o diferentes, son hidrógeno o radicales hidrocarbilo sustituidos o insustituidos, o los residuos acilo de ácidos carboxílicos o de ácidos que contienen azufre; y X es oxígeno, azufre o el radical hidrocarbílímíno; con un vehículo o diluyente sólido o líquido.
10. 2.- Procedimiento para preparar composiciones pesticidas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 67 hojas escritas a máquina por una sola cara.

15.

Madrid,

- 6 SET. 1972

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GOMEZ ACEBO Y MODELL
p. p. Firmados L. Goeta Ferrández

MG