

404969



Cas-5-7644

|                                     |   |
|-------------------------------------|---|
| Int. Cl. <sup>3</sup> : <u>AO1N</u> | SECCION TECNICA<br>CLASIFICACION I. P. C<br>CLASE _____<br>SUBCLASE _____ |
|-------------------------------------|---|

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPOSICIONES INSECTICIDAS SINERGICAS QUE CONTIENEN ETHERES DE BENZIL-2-PROPINILO", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, Basilea (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a compuestos de propinilo, a nuevas composiciones insecticidas sinérgicas que comprenden tales compuestos, y a su utilización.

- Se ha descubierto que ciertos compuestos de propinilo, descritos a continuación más completamente, mejoran sinérgicamente la actividad de los insecticidas, particularmente los insecticidas de carbamato, fósforo orgánico y ésteres mono- y dicarboxílicos de crisantemo. Esta acción sinérgica es, además altamente selectiva porque
5. la toxicidad de los insecticidas en los animales de sangre
  - 10.

404969



caliente no se incrementa apreciablemente.

Los compuestos sinérgicos de propinilo de la invención actúan para proteger el ambiente en que se utilizan al permitir el uso de una dosis menor de insecticida para

5. obtener un porcentual de mortalidad insecticida comparable al que resultaría de una dosis mayor de insecticida solo. Esto es de importancia particular donde el insecticida es persistente en el ambiente o es altamente tóxico para los pájaros, peces o mamíferos. Además, en
10. una variedad de casos, estos compuestos sinérgicos de propinilo amplían el espectro de actividad del insecticida. Asimismo restablecen la actividad de los insecticidas contra insectos que han desarrollado resistencia al insecticida donde tal resistencia es debida al metabolismo, es decir detoxificación enzimica, del insecticida. La actividad así restablecida contra insectos
15. resistentes, tiene por misión que los compuestos sinérgicos de propinilo actúen para inhibir la detoxificación enzimica.
20. Los compuestos insecticidas con los que se pueden utilizar los compuestos sinérgicos de esta invención incluyen las substancias siguientes :  
Derivados de ácido fosfórico.-  
El anhídrido del ácido bis-0,0-dietilfosfórico(TEPP)  
25. el 0,0,0,0-tetrapropiliditiopirofosfato  
el dimetil(2,2,2-tricloro-1-hidroxietil)fosfonato(TRICHRORFON)  
el 1,2-dibromo-1,2-dicloroetildimetilfosfato(NALED)  
el 2,2-diclorovinildimetilfosfato(DICHLORFOS)



404969

- e1 2-metoxicarbamil-1-metilvinildimetilfosfato (MEVINPHOS)
- e1 cis-dimetil-1-metil-2-(metilcarbamoil)vinilfosfato (MONOCROTOPHOS)
- 1a 3-(dimetoxifosfiniloxi)-N-metil-N-metoxi-cis-crotonamida
- 5. da
- 1a 3-(dimetoxifosfiniloxi)-N,N-dimetil-cis-crotonamida (DICROTOPHOS)
- e1 2-cloro-2-dietilcarbamoil-1-metilvinildimetilfosfato (PHOSPHAMIDON)
- 10. e1 O,O-dietil-O-2-(etiltio)-etiltiofosfato (DEMETON)
- e1 O,O-dietil-S-2-(etiltio)-etiltiofosfato
- e1 S-etiltioetil-O,O-dimetil-ditiofosfato (THIOMETON)
- e1 O,O-dietil-S-etilmercaptometilditiofosfato (PHORATE)
- e1 O,O-dietil-S-2-(etiltio)etil/ditiofosfato (DISULFOTON)
- 15. e1 O,O-dimetil-S-2-(etilsulfinil)etiltiofosfato (OXYDEMETON METHYL)
- e1 O,O-dimetil-S-(1,2-dicarboetoxietil)ditiofosfato (MALATHION)
- e1 (O,O,O,O-tetraetil-S,S'-metilen-bis-/ditiofosfato/ (ETHION)
- 20. e1 O-etil-S,S-dipropilditiofosfato
- e1 O,O-dimetil-S-(N-metil-N-formilcarbamoilmetil)-ditiofosfato (FORMOTION)
- e1 S-N-(1-ciano-1-metiletil)carbamoilmetildietiltiol-fosfato (CYANTHOAT)
- 25. e1 S-(2-acetamidoetil)-O,O-dimetilditiofosfato
- 1a triamida del ácido hexametilfosfórico (HEMPA)
- e1 O,O-dimetil-O-p-nitrofeniltiofosfato (PARATHION-METHYL)
- e1 O,O-dietil-O-p-nitrofeniltiofosfato (PARATHION)

404969



- el 0-etil-0-p-nitrofeniltiofosfonato (EPN)
- el 0,0-dimetil-0-(4-nitro-m-tolil)tiofosfato (FENITROTHION)
- el 0,0-dimetil-0-(2-cloro-4-nitrofenil)tiofosfato(DICAPTHON)
- el 0,0-dimetil-0-p-cianofeniltiofosfato (CYANOX)
- 5. el 0-etil-0-p-cianofenilfeniltiofosfonato
- el 0,0-dietil-0-2,4-diclorofeniltiofosfato(DICHRIFENTHION)
- el 0-2,4-diclorofenil-0-metilisopropilamidotiofosfato
- el 0,0-dimetil-0,2,4,5-triclorofeniltiofosfato(RONNEL)
- el 0-etil-0-2,4,5-triclorofeniletiofosfonato(TRICHLORO-
- 10. NAT)
- el 0,0-dimetil-0-2,5-dicloro-4-bromofeniltiofosfato  
(BROMOPHOS)
- el 0,0-dietil-0-2,5-dicloro-4-bromofeniltiofosfato  
(BROMOPHOS-ETHYL)
- 15. el 4-tercibutil-2-clorofenil-N-metil-0-metilamidofosfato  
(CRUFOMAT)
- el dimetil-p-(metiltio)fenilfosfato
- el 0,0-dimetil-0-(3-metil-4-metilmercaptofenil)tiofosfato  
(FENTHION)
- 20. el isopropilamino-0-etil-0-(4-metilmercapto-3-metilfenil)-  
fosfato
- el 0,0-dietil-0-p-[(metilsulfinil)fenil]-tiofosfato (FENSUL-  
FOTHION)
- el 0,0-dimetil-0-p-sulfamidofeniltiofosfato
- 25. el 0-p-(dimetilsulfamido)fenil-0,0-dimetiltiofosfato (FAM-  
PHUR)
- el 0,0,0',0'-tetrametil-0,0'-tiodi-p-fenilntiofosfato
- el 0-(p-(p-clorofenilazofenil)0,0-dimetiltiofosfato  
(AZOTHOAT)

404969



- el 0-etil-S-fenil-etilditiofosfonato
- el 0-etil-S-4-clorofenil-etilditiofosfonato
- el 0-isobutil-S-p-clorofenil-etilditiofosfonato
- el 0,0-dimetil-S-p-clorofeniltiofosfato
- 5. el 0,0-dimetil-S-(p-clorofeniltiometil)-ditiوسفato
- el 0,0-dietil-p-clorofenilmercaptometil -ditiوسفato  
(CARBOPHENOETHION)
- el 0,0-dietil-S-p-clorofeniltiometil-tiofosfato
- el 0,0-dimetil-S-(carboetoxi-fenilmetil)ditiوسفato
- 10. (PHENOETHOAT)
- el 0,0-dietil-S-(carbofluoretoxi-fenilmetil)ditiوسفato
- el 0,0-dimetil-S-(carboisopropoxi-fenilmetil)-ditiوسفato
- el 0,0-dimetil-O-(alfa-metilbenzil-3-hidroxicrotonil)fosfato
- 15. el 2-cloro-1-(2,4-diclorofenil)vinil-dietilfosfato(CHLORFENVINPHOS)
- el 2-cloro-1-(2,4,5-triclorofenil)vinil-dimetilfosfato
- el 0-(2-cloro-1-(2,5-diclorofenil)vinil)-0,0-dietiltiofosfato
- 20. el 0,0-dietiltiofosfato de fenilgliocilnitriloxima(PHOXIM)
- el 0,0-dietil-O-(3-cloro-4-metil-2-oxo-2-H-1-benzopiran-7-il)-tiofosfato (COUMAPHOS)
- el 0,0-dietil-7-hidroxi-3,4-tetrametilen-cumarinil-tiofosfato (COUMETHOAT)
- 25. el 2,3-p -dioxanoditio-S,S-bis(0,0-dietilditiofosfato)  
(DIOXATHION)
- el 2-metoxi-4-H-1,3,2-benzodioxafosforin-2-sulfuro
- el 0,0-dietil-O-(5-fenil-3-isooxizolil(sic)tiofosfato
- el S-(6-cloro-2-oxo-3-benzoxazolinil)metil/0,0-dietil-di-



404969

- tiofosfato (PHOSALON)
  - el 2-(dietoxifosfinilimino)-4-metil-2,3-ditioolano
  - el 0,0-dimetil-S- $\sqrt{2}$ -metoxi-1,3,4-tiadiazol-5-(4H)-onil-(4)-metil/ditiofosfato
- 5.
  - el óxido de tris-(2-metil-1-aziridinil)-fosfino(METEPA)
  - el 0,0-dimetil-S-ftalimidometil-ditiofosfato
  - el S-(2-cloro-1-ftalimidoetil)-0,0-dietilditiofosfato
  - el N-hidroxinaftalimido-dietilfosfato
  - el dimetil-3,5,6-tricloro-2-piridilfosfato
- 10.
  - el 0,0-dimetil-O-(3,5,6-tricloro-2-piridil)tiofosfato
  - el 0,0-dietil-O-(3,5,6-tricloro-2-piridil)tiofosfato
  - el 0,0-dietil-O-2-piraziniltiofosfato (THIONAZIN)
  - el 0,0-dietil-O-(2-quinoxilil)tiofosfato
  - el 0,0-dimetil-S-(4-oxo-1,2,3-benzotriazin-3(4H)-ilmetil)ditiofosfato(AZINPHOSMETHYL)
- 15.
  - el S- $\sqrt{2}$ -(4,6-diamino-s-triazin-2-il)metil/0,0-dimetilditiofosfato (MENAZON)
  - el S- $\sqrt{2}$ -(etilsulfonil)etil/dimetiltiofosfato(DIOXYDEMETON-S-METHYL)
- 20.
  - el dietil-S- $\sqrt{2}$ -(etilsulfinil)etil/ditiofosfato (OXYDISULFOTON)
  - el anhídrido de ácido bis-0,0-dietiltiofosfórico(SULFOTEP)
  - el dimetil-1,3-di(carbometoxi)-1-propen-2-il-fosfato
  - el dimetil(2,2,2-tricloro-1-butiroiloxietil)fosfonato (BUTOMAT)
- 25.
  - el 0,0-dimetil-O-(2,2-dicloro-1-metoxi-vinil)fosfato
  - el 0,0-dimetil-O-(3-cloro-4-nitrofenil)tiofosfato (CHLOR-THION)
  - el 0,0-dimetil-O(o bien S(-2-(etiltioetil)tiofosfato(DEMIE

404969



TON-S-METHYL)

- el bis-(dimetilamido)fluorofosfato(DIMEFOX)
- la 2-(0,0-dimetil-fosforil-tiometil)-5-metoxi-pirona-4-
- el cloruro de 3,4-diclorobencil-trifenilfosfonio
- 5. el dimetil-N-metoximetilcarbamoilmetil-diti ofosfato(FORMO  
CARBAM)
- el 0,0-dietil-O-(2,2-dicloro-1-cloroetoxivinil)fosfato
- el 0,0-dimetil-O-(2,2-dicloro-1-cloroetoxivinil)fosfato
- el 0-etil-S,5-difenildi tiolfosfato
- 10. el 0-etil-S-bencil-fenildi ti ofosfonato
- el 0,0-dietil-S-bencil-tiolfosfato
- el 0,0-dimetil-S-(4-clorofeniltiometil)diti ofosfato (ME-  
THYL CARBOPHIENOTHION)
- el 0,0-dimetil-S-(etiltiometil)diti ofosfato
- 15. el diisopropilaminoflorofosfato(MIPAFIX)
- el 0,0-dimetil-S-(morfolinilcarbamoilmetil)diti ofosfato  
(MORPHOTHION)
- el bismetilamido-fenilfosfato
- el 0,0-dimetil-S-(bencenosulfonil)diti ofosfato
- 20. el 0,0-dimetil-(S y O)-etilsulfiniletilti ofosfato
- el 0,0-dietil-O-4-nitrofenilfosfato
- el 0,0-dietil-S-(2,5-diclorofeniltiometil)diti ofosfato  
(PHENDAPTON)
- el trietoxi-isopropoxi-bis(tiofosfinil)disulfuro
- 25. el 0,0-dietil-O-(4-metil-cumarinil-7)ti ofosfato(POTASAN)
- el 2-óxido de 2-metoxi-4H-1,3,2-benzodioxafosforina
- la octametilpirofosforamida(SHRADAN)
- el bis(dimetoxitiofosfinilsulfido)-fenilmetano
- el 5-amino-bis(dimetilamido)fosfinil-3-fenil-1,2,4-tria-

404969



zol (TRIAMIPHOS)

la N-metil-5-(O,O-dimetiltiolfosforil)-3-tiavaleramida  
(VAMIDOTHION) y

el N,N,N', N'-tetrametildiamidofluorofosfato (DIMEFOX)

5. Derivados de ácido carbámico.-

el 1-naftil-N-metilcarbamato (CARBARYL)

el 2-butinil-4-clorofenilcarbamato

el 4-dimetilamino-3,5-xilil-N-metilcarbamato

el 4-dimetilamino-3-tolil-N-metilcarbamato (AMINOCARB)

10. el 3,4,5-trimetilfenil-N-metilcarbamato

el 2-clorofenil-N-metilcarbamato (CEMC)

la 5-cloro-6-oxo-norbornano-carbonitrilo-O-(metilcarbamoil)-oxima

15. el 1-(dimetilcarbamoil)-5-metil-3-pirazolil-N,N-dimetilcarbamato (DIMETILAN)

el 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranil-N-metilcarbamato (CARBOFURAN)

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

20. el 8-quinaldil-N-metilcarbamato y sus sales

el metil-2-isopropil-4-(metilcarbamoiloxi)carbanilato

el m-(1-etilpropil)fenil-N-metilcarbamato

el 3,5-di-tercibutil-N-metilcarbamato

el m-(1-metilbutil)fenil-N-metilcarbamato

25. el 2-isopropilfenil-N-metilcarbamato

el 2-secubutilfenil-N-metilcarbamato

el m-tolil-N-metilcarbamato

el 2,3-xilil-N-metilcarbamato

el 3-isopropilfenil-N-metilcarbamato

404969



- e1 3-tercibutilfenil-N-metilcarbamato
- e1 3-secubutilfenil-N-metilcarbamato
- e1 3-isopropil-5-metilfenil-N-metilcarbamato (PROMECARB)
- e1 3,5-diisopropilfenil-N-metilcarbamato
- 5. e1 2-cloro-5-isopropilfenil-N-metilcarbamato
- e1 2-cloro-4,5-dimetilfenil-N-metilcarbamato
- e1 2-(1,3-dioxolan-2-il)-fenil-N-metilcarbamato (DIOXACARB)
- e1 2-(4,5-dimetil-1,3-dioxolan-2-il)fenil-N-metilcarbamato
- e1 2-(1,3-dioxan-2-il)fenil-N-metilcarbamato
- 10. e1 2-(1,3-ditiolan-2-il)fenil-N-metilcarbamato
- e1 2-(1,3-ditiolan-2-il)fenil-N,N-dimetilcarbamato
- e1 isopropoxifenil-N-metilcarbamato (ARPROCARB)
- e1 2-(2-propiniloxi)fenil-N-metilcarbamato
- e1 2-(2-propiniloxi)fenil-N-metilcarbamato
- 15. e1 3-(2-propiniloxi)fenil-N-metilcarbamato
- e1 2-dimetilaminofenil-N-metilcarbamato
- e1 2-dialilaminofenil-N-metilcarbamato
- e1 4-dialilamino-3,5-xilil-N-metilcarbamato (ALLIXICARB)
- e1 4-benzotienil-N-metilcarbamato
- 20. e1 2,3-dihidro-2-metil-7-benzofuranil-N-metilcarbamato
- e1 3-metil-1-fenilpirazol-5-il-N,N-dimetilcarbamato
- e1 1-isopropil-3-metilpirazol-5-il-N,N-dimetilcarbamato  
(ISOLAN)
- e1 2-(N',N'-dimetilcarbamoil)-3-metilpirazol-5-il-N,N-dime  
25. tilcarbamato
- e1 2-dimetilamino-5,6-dimetilpirimidin-4-il-N,N-dimetil-  
carbamato
- e1 3-metil-4-dimetilaminometileniminofenil-N-metilcarba-  
mato

404969



- el 3-dimetilamino-metileniminofenil-N-metilcarbamato
- el 1-metiltio-etilimino-N-metilcarbamato (METHOMYL)
- el 2-metilcarbamoiloxiimino-1,3-ditiolano
- el 5-metil-2-metilcarbamoiloxiimino-1,3-oxatolano
- 5. el 2-(metoxi-2-propoxi)fenil-N-metilcarbamato
- el 2-(1-butil-3-il-oxi)fenil-N-metilcarbamato
- el 3-metil-4-(dimetilamino-mercapto-metilenimino)fenil-N-metilcarbamato
- el clorohidrato de 1,3-bis-(carbamoiltio)-2-(N,N-dimetilamino)-propano
- 10. el 5,5-dimetilhidroresorcinoldimetilcarbamato
- el 2- $\overline{\text{Propargiletilamino}}$ -fenil-N-metilcarbamato
- el 2- $\overline{\text{propargilmetilamino}}$ -fenil-N-metilcarbamato
- el 2- $\overline{\text{dipropargilamino}}$ -fenil-N-metilcarbamato
- 15. el 3-metil-4- $\overline{\text{dipropargilamino}}$ -fenil-N-metilcarbamato
- el 3,5-dimetil-4- $\overline{\text{dipropargilamino}}$ -fenil-N-metilcarbamato
- el 2- $\overline{\text{alil-isopropilamina}}$ -fenil-N-metilcarbamato y
- el 3- $\overline{\text{alil-isopropilamino}}$ -fenil-N-metilcarbamato.

Hidrocarburos clorados.-

- 20. el gamma-hexaclorociclohexano  $\overline{\text{Gammerxane; Lindane; HCH}}$
- el 1,2,4,5,6,7,8,8-octacloro-3-alfa,4,7,7alfa'-tetrahidro-4,7-metilenindano  $\overline{\text{Chlordan}}$
- el 1,4,5,6,7,8,8-heptacloro-3-alfa,4,7,7alfa'-tetrahidro-4,7-metilenindano  $\overline{\text{Heptachlor}}$
- 25. el 1,2,3,4,10,10-hexacloro-1,4,4alfa,5,8,8alfa-hexahidro-endo-1,4-exo-5,8-dimetanoftaleno  $\overline{\text{Aldrin}}$
- el 1,2,3,4,10,10-hexacloro-6,7-epoxi-1,4,4alfa,5,6,7,8,8-alfa-octahidro-exo-1,4-endo-5,8-dimetanoftaleno  $\overline{\text{Dieldrich}}$

404969



- el citado, endo-endo- [Endrin]  
el 3-óxido de 6,7,8,9,10,10-hexacloro-1,5,5 alfa,6,9,9 alfa-hexahidro-6,9-metan-2,3,4,benzo[e]-dioxatieneno-  
[Endosulfan]
5. el alcanfor clorado [Toxapen]  
la decaclorooctahidro-1,3,4-meteno-2H-ciclobuta [e d]pentalen-2-ona  
el dodecaclorooctahidro-1,3,4-meteno-1H-ciclobuta [c d]pentaleno [Mirex]
10. el etil-1,1 alfa, 3,3 alfa,4,5,5alfa; 5 alfa,6-decaclorooctahidro-2-hidroxi-1,3,4-meteno-1H-ciclobuta [c d]pentalen-2-levulinato  
el bis(pentacloro-2,4-ciclopentadien-1-ilo)  
la dinootona
15. el 1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano [DDT]  
el diclorodifenil-dicloroetano [TDE]  
el di(p-clorofenil)-triclorometilcarbinol [Dicofol]  
el etil-4,4-diclorofenilglicolato [Chlorobenzylate]  
el etil-4,4'-dibromobenzilato [Bromobenzylate]
20. el isopropil-4,4'-diclorobenzilato  
el 1,1,1-tricloro-2,2 bis(p-metoxifenil)etano [methoxychlor]  
el dietil-difenil-dicloroetano  
la decacloropentaciclo(3,3,2, 0<sup>2,6</sup>, 0,3,9, 0<sup>7,10</sup>)decanona  
[Chlordecon]
25. Nitrofenoles y derivados.-  
la sal sódica del 4,6-dinitro-6-metilfenol [dinitrocresol]  
la sal de dinitrobutilfenol-2,2',2"-trietanolamina  
el 2-ciclohexil-4,6-dinitrofenol [Dinex]  
el 2-(1-metilheptil)-4,6-dinitrofenil-crotonato [Dinocap]

404969



- el 2-secubutil-4,6-dinitrofenil-3-metil-butenato Binapacryl
- el 2-secobutil-4,6-dinitrofenil-ciclopropanato y
- el 2-secobutil-4,6-dinitrofenil-isopropil-carbonato Dinobuton

5.

Substancias varias.-

- la sabadilla
- la rotenona
- la cebadina
- 10. la veratridina
- la riania
- la piretrina
- el 3-alil-2-metil-4-oxo-2-ciclopenten-1-il-crisantemumato (Allethrin)
- 15. el 6-cloropiperonil-crisantemumato (Barthrin)
- el 2,4-dimetilbencil-crisantemumato (Dimethrin)
- el 2,3,4,5-tetrahidroftalimidometil-crisantemumato
- el(5-bencil-3-furil)-metil-2,2-dimetil-3-(2-metilpropanil) ciclopropanecarboxilato
- 20. la nicotina
- el Bacillus thuringiensis Berliner
- la dicitclohexilcarbodiimida
- la difenildiimida
- el sulfuro de 4-clorobencil-4-clorofenilo Chlorobenside
- 25. el aceite de creosota
- la 6-metil-2-oxo-1,3-ditio1-4,5-b-quinoxalina Quinomethionate
- el monocarboxilato de (I)-3-(2-furfuril)-2-metil-4-oxiciclopent-2-enil(I)-(cis+trans)crisantemo Furethrin



- la 2-pivaloil-indan-1,3-diona [Pindon]
- el 2-fluoretil(4-bisfenil)acetato
- la 2-fluoro-N-metil-N(1-naftil)-acetamida
- el pentaclorofenol y sus sales
5. el cloruro de 2,2,2-tricloro-N-(pentaclorofenil)-acetimidilo
- la N'-(4-cloro-2-metilfenil)-N,N-dimetilformamida  
(Chlorphenamidine)
- el sulfuro de 4-clorobencil-4-fluorofenilo-(Fluorobenside)
10. el 5,6-dicloro-1-fenoxi carbanil-2-trifluormetil-benzimidazol(Fenozaflo)
- el hidróxido triciclohexil-estannico
- el éster de ácido 2-tiocianatoetil-láurico
- el éter de beta-butoxi-beta'-tiocianatodietilo
15. el isobornil-tiocianatoacetato
- el p-clorofenil-p-clorobencensulfonato (Ovex)
- el 2,4-diclorofenil-bencensulfonato
- el p-clorofenil-bencensulfonato (Fenson)
- la p-clorofenil-2,4,5-triclorofenilsulfona (Tetradifon)
20. el sulfuro de p-clorofenil-2,4,5-triclorofenilo (Tetrasul)
- el bromuro de metilo
- la p-clorofenil-fenilsulfona
- el sulfuro de p-clorobencil-p-clorofenilo (Chlorobenside)
- el sulfuro de 4-clorofenil-2,4,5-triclorofenilazo
25. el 2(p-tercibutilfenoxi)-1-metiletal-2-cloroetil-sulfito
- el 2(p-tercibutilfenoxi)ciclohexil-2-propinil-sulfito
- la 4,4'-dicloro-N-metilbencensulfonamida
- la N-(2-fluor-1,1,2,2-tetracloroetil)-metansulfonamida

404969



- la 2-tio-1,3-ditiol-(4,5-6)quinoxalina (Thioquinox)  
la clorometil-p-clorofenilsulfona  
el 1,3,6,8-tetranitrocarbazol y  
el prop-2-inil-(4-tercibutilfenoxi)-ciclohexilsulfito  
5. (propargil)

Esteres mono- y di-carboxílicos de crisantemo.-

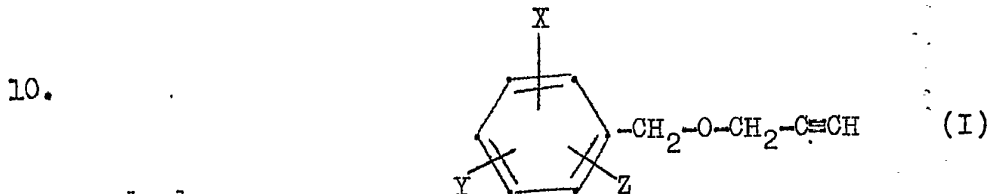
- el crisantemumato de 3-(2,4-pentadienil)-4-oxo-2-ciclo-  
penten-1-ilo  
el crisantemumato de 3-(2-(2-butenil)-4-oxo-2-ciclopent-  
10. ten-1-ilo  
el crisantemumato de 3-alil-2-metil-4-oxo-2-ciclopenten-  
1-ilo  
el crisantemumato de 6-cloropiperonilo  
el crisantemumato de 2,4-dimetilbencilo  
15. el crisantemumato de 2,3,4,5-tetrahidro-ftalimidometilo  
el crisantemumato de (5-bencil-3-furil)metilo  
el dicarboxilato crisantémico de metil-3-(2,4-pentadienil)  
-4-oxo-2-ciclopenten-1-ilo  
el dicarboxilato crisantémico de metil-3(2-butenil)-4-oxo-  
20. -2-ciclopenten-1-ilo.

- Insecticidas preferidos son los compuestos de car-  
bamato, particularmente el 1-naftil-metilcarbamato(carba-  
ril), el 4-benzo(b)-tienil-N-metilcarbamato (Mobam), el  
3-metil-1-fenil-5-pirazolil-N-metil-carbamato (pyrolan), el  
25. 1-(dimetilcarbamoil)-5-metil-3-pirazolil-dimetilcarbamato  
(Dimetilan), el p-isopropoxifenil-metilcarbamato (Baygon),  
el 8-(2-metilquinolil)-N-metilcarbamato (GS 13798), y el  
3,5-diisopropilfenil-metilcarbamato (RS 1422). Son asimismo  
preferidos los derivados de ácido fosfórico, particularmen



te, el 0,0-dimetil-S- $\gamma$ -metoxi-1,3,4-tiadiazol-5-(4H)-onil-(4)-metil- $\gamma$ -ditioposfato (GS 13005), el 0,0-dietil-O-(2-isopropil-4-metil-6-pirimidil)-fósforotioato (Diazinon), el 2-cloro-1-(2,4,5-triclorofenil)-vinil-dimetil-fosfato (Gardona), y el fosfato dimetilico de 3-hidroxi-N,N-dimetil-cis-crotonamida (Bidrin).

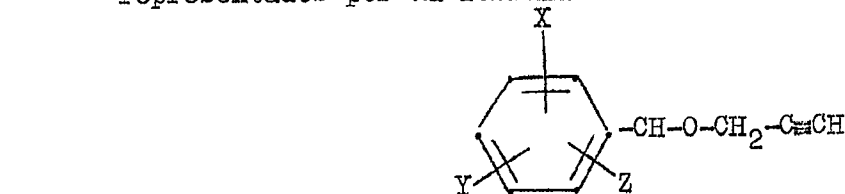
Los nuevos compuestos de esta invención están representados por la fórmula



donde

X, Y y Z son todos halógenos diferentes de yodo. Son preferidos aquellos compuestos en los que X, Y y Z son todos átomos de cloro, particularmente aquellos con configuraciones 2,3,4 2,3,6 y 2,4,5.

La letalidad de los compuestos insecticidas, particularmente los carbamatos se ha encontrado que es mejorada sinérgicamente mediante los éteres de bencil-2-propinilo representados por la fórmula



25. donde

X, Y y Z representan hidrógeno, nitro, halógenos diferentes de yodo, o, cuando X es hidrógeno, Y y Z tomados juntos pueden representar metilendioxi, y previsto que, cuando ambos X e Y

404969



son hidrógeno, Z es diferente de nitro.

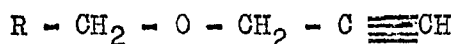
Ejemplos de estos éteres de bencil-2-propinilo se dan en la tabla II y su actividad sinérgica con carbamatos insecticidas se ilustra en el ejemplo 6.

5.

TABLA II

| Compuesto número | X    | Y                                  | Z    |
|------------------|------|------------------------------------|------|
| 10. II-A         | H    | H                                  | 4-Cl |
| II-B             | H    | 2-Cl                               | 4-Cl |
| II-C             | H    | 3-Cl                               | 4-Cl |
| II-D             | 2-Cl | 3-Cl                               | 4-Cl |
| II-E             | 2-Cl | 3-Cl                               | 6-Cl |
| II-F             | 2-Cl | 4-Cl                               | 5-Cl |
| 15. II-G         | H    | 3,4-CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> |      |
| II-H             | H    | 2-Cl                               | 6-Cl |
| II-I             | H    | 2-NO <sub>2</sub>                  | 3-Cl |
| II-J             | H    | 2-NO <sub>2</sub>                  | 4-Cl |
| II-K             | H    | 2-NO <sub>2</sub>                  | 6-Cl |
| II-L             | H    | 3-NO <sub>2</sub>                  | 2-Cl |
| 20. II-M         | H    | 3-NO <sub>2</sub>                  | 4-Cl |
| II-N             | H    | 4-NO <sub>2</sub>                  | 2-Cl |
| II-O             | H    | 4-NO <sub>2</sub>                  | 3-Cl |

25. Se ha encontrado que la letalidad de los compuestos orgánicos de fósforo insecticidas y de los ésteres de ácido ciclopropanocarboxílico antes citados se mejora sinérgicamente mediante los éteres de bencil-2-propinilo representados por la fórmula



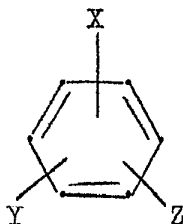
donde

404969



R representa un hidrocarburo aromático seleccionado de la clase que consta de naftilo y de los grupos que tiene la fórmula estructural

5.



donde

X, Y y Z representan hidrógeno, nitro o halógeno diferente de yodo.

10.

Ejemplos de estos éteres de bencil-2-propinilo son los compuestos II-A a II-F y II-H a II-O, inclusive, y los compuestos de la Tabla IIa

TABLA IIa

15.

| Compuesto número | R   |
|------------------|---|
| II-P             | (2-NO <sub>2</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - |
| II-Q             | (4-NO <sub>2</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - |
| II-R             | ∞-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> -                  |

20.

Los ejemplos siguientes ilustran la preparación de estos compuestos.

EJEMPLO 1

Los compuestos II-A a II-F se preparan al seguir los procedimientos generales de Guermont (1) y de Marszak, Diamant y Guermont (2). A una solución agitada de 0,23 g (0,10 moles) de metal de sodio disuelto en 90 cc de alcohol propínflico se adiciona 0,01 moles del haluro de bencilo apropiado. La mezcla reaccional se agita a temperatura am-

25.

404969



- biente por tres horas y luego se refluye por una hora para asegurar el completado de la reacción. La mezcla reaccional se vierte en 100 cc de agua, y la capa oleosa se extrae en éter. La capa de éter se separa, se lava con agua, solución de hidróxido de sodio al 10%, solución de cloruro de sodio saturada, se seca ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) y se concentra en vacío. Los compuestos II-A, II-B y II-C se destilan a presión reducida, y los compuestos II-D y II-E y II-F cristalizan en etanol al 95%. El compuesto II-H puede prepararse similarmente utilizando el haluro bencílico apropiado.
- 5.
- 10.

El compuesto II-R se prepara similarmente pero se cromatografía en gel de sílice con benceno como el eluante.

- Los compuestos II-P y II-Q se preparan en la forma siguiente. Una mezcla de 1,38 g (0,01 moles) de carbonato de potasio anhidro, 0,01 mol del haluro bencílico apropiado y 1,38 g de alcohol propínfilico disueltos en 100 cc de acetona se refluyen con agitación por veinticuatro horas.
- 15.

- La mezcla reaccional se vierte en 100 cc de agua, y la capa oleosa se extrae con éter. La capa de éter se separa, se lava con agua, solución de hidróxido sódico al 10%, solución de cloruro sódico saturada, se seca ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) y se concentra en vacío. El compuesto II-P se destila a presión reducida; el II-Q se cristaliza en etanol al 95 %.
- 20.
- 25.

(1).- J.P. Guermont, Mem. ser. chim. e'tat (Paris), 147 (1955)

(2).- I. Marszak, G. Diamant and J.P. Guermont, Mem. ser. chim. e'tat (Paris) 35, 67 (1950).



El compuesto II-G se prepara mediante una modificación del procedimiento empleado en preparar los compuestos II-P y II-Q.

5. El alcohol de 3,4-metilendioxi-bencilo se substituye por el alcohol de propinilo, y el bromuro de propinilo se substituye por el haluro de bencilo. El aceite crudo de II-G se disuelve en caliente en hexano, y bajo refrigeración, precipita el material de partida, el alcohol metilendioxi-bencilo. La solución se filtra, y el filtrado se concentra en vacío. 10. El residuo se cromatografía en una columna de alumina y se eluye con benceno.

Los éteres de 2-propinil-cloronitrobencilo, compuestos II-I a II-O, inclusive, se preparan como sigue. Una solución de propinilato de sodio en alcohol polivinílico al 15. 5%(p/v) se prepara al hacer reaccionar metal de sodio o hidruro de sodio con alcohol propinílico anhidro. A 170 cc del propinilato de sodio/alcohol propinílico se adiciona 0,1 mol del bromuro cloronitrobencílico o cloruro cloronitrobencílico y la mezcla se agita a temperatura ambiente por cinco horas 20. y luego se refluje hasta que está exento esencialmente de haluro de bencilo (1-2horas). La porción principal del alcohol propinílico se extrae por destilación bajo presión reducida y el residuo se trata con 100 cc de agua y se extrae con éter o benceno. La capa orgánica se separa, se lava con cloruro 25. de sodio saturado, se seca ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) y se destila fraccionalmente en vacío para recoger el éter de cloronitrobencil-2-propinilo respectivo que se identifica por espectro infrarrojo y espectro de resonancia magnética nuclear.

Los rendimientos, los puntos de fusión o de ebullición, los análisis y los datos espectrales se dan en las Tablas III y IV.

Tabla III

| Compuesto número | Rendimiento % | P. de eb. (mm) o P. de f. °C | Análisis % Calc. Hall.       | Infrarrojos, $\text{cm}^{-1}$ (señalamiento) | Datos resonancia magnética nuclear, delta, ppm (señalamiento)  |
|------------------|---------------|------------------------------|------------------------------|--|--|
| II-A             | 60            | 63-5 (0.05)                  |                              | 3322 (C≡C-H)<br>2381 (C≡C)                   | 6.96 (s, 4, Ar-H)<br>4.33 (s, 2, Ar-CH <sub>2</sub> )<br>3.86 (d, 2, J=2Hz, CH <sub>2</sub> -C≡C-H)<br>2.19 (t, 1, J=2Hz, C≡C-H) |
| II-B             | 90            | 76-81 (0.05)                 | C 55.84 55.92<br>H 3.75 3.83 | 3279 (C≡C-H)<br>2114 (C≡C)                   | 7.11 (m, 3, Ar-H)<br>4.40 (s, 2, Ar-CH <sub>2</sub> )<br>4.08 (d, 2, J=2Hz, CH <sub>2</sub> -C≡C-H)<br>2.36 (t, 1, J=2Hz, C≡C-H) |
| II-C             | 75            | 79-81 (0.07)                 | C 55.84 55.71<br>H 3.75 3.83 | 3322 (C≡C-H)<br>2123 (C≡C)                   | 7.20 (m, 3, Ar-H)<br>4.48 (s, 2, Ar-CH <sub>2</sub> )<br>4.12 (d, 2, J=2Hz, CH <sub>2</sub> -C≡C-H)<br>2.35 (t, 1, J=2Hz, C≡C-H) |
| II-D             | 85            | 57                           | C 48.14 48.11<br>H 2.83 2.75 | 3222 (C≡C-H)<br>2171 (C≡C)                   | 7.31 (s, 2, Ar-H)<br>4.58 (s, 2, Ar-CH <sub>2</sub> )<br>4.19 (d, 2, J=2Hz, CH <sub>2</sub> -C≡C-H)<br>2.28 (t, 1, J=2Hz, C≡C-H) |



404969



TABLA III (Continuación)

| Compuesto número | Rendimiento % | P. de eb. (mm) o P. de f. 20 | Análisis % Calc. Hall. | Infrarrojos, $\text{cm}^{-1}$ (señalamiento) | Datos resonancia magnética nuclear, delta, ppm (señalamiento)  |
|------------------|---------------|------------------------------|------------------------|--|--|
| II-E             | 95            | 29                           | C 48.14 48.24          | 3311 (C=C-H)                                 | 7.49 (d, 1, J=8Hz, Ar-H)   |
|                  |               |                              | H 2.83 2.85            | 2228 (C=O)                                   | 7.26 (d, 1, J=8Hz, Ar-H)<br>4.86 (s, 2, Ar-CH <sub>2</sub> )<br>4.23 (d, 2, J=2Hz, O-CH <sub>2</sub> )<br>2.44 (t, 1, J=2Hz, C=C-H)          |
| II-F             | 50            | 35                           | C 48.14 48.02          | 3279 (C=C-H)                                 | 7.50 (s, 1, Ar-H)  |
|                  |               |                              | H 2.83 2.97            | 2279 (C=O)                                   | 7.35 (s, 1, Ar-H)<br>4.53 (s, 2, Ar-CH <sub>2</sub> )<br>4.23 (d, 2, J=2Hz, CH <sub>2</sub> -C=C-H)<br>2.36 (t, 1, J=2Hz, C=C-H)             |
| II-G             | 20            |                              | C 69.46 69.68          | 3268 (C=C-H)                                 | 6.87 (m, 3, Ar-H)  |
|                  |               |                              | H 5.30 5.53            | 2123 (C=O)                                   | 6.03 (s, 2, O-CH <sub>2</sub> -O)<br>4.53 (s, 2, Ar-CH <sub>2</sub> )<br>4.14 (d, 2, J=2Hz, O-CH <sub>2</sub> )<br>2.37 (t, 1, J=2Hz, C=C-H) |



TABLA IV

| Com-<br>pu-<br>to<br>Nº | Nombre de com-<br>puesto y fór-<br>mula  | Ren-<br>di-<br>mien-<br>to % | P. de<br>eb.<br>(mm)<br>o P<br>de f.<br>°C | Análisis<br>Calc. Hall.                     | Infrarrojos,<br>cm <sup>-1</sup> (seña-<br>lamiento)       | Datos de resonancia magnético<br>nuclear, delta ppm (señala-<br>miento)   |
|-------------------------|--|------------------------------|--|---|--|---|
| II-P                    | Eter de 2-ni-<br>trobencil-2-<br>propinilo<br>2-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub><br>-O-CH <sub>2</sub> -C≡CH | 30                           | 95<br>(0.05)                               | C 62.82 62.77<br>H 4.74 4.81<br>N 7.33 7.37 | 3279 (C≡C-H)<br>2281 (C≡C)<br>1650, 1333(NO <sub>2</sub> ) | 7.55 (m, 4, Ar-H)<br>4.73 (s, 2, Ar-CH <sub>2</sub> )<br>4.08 (d, 2, J=2Hz, CH <sub>2</sub> -C≡C-H)<br>2.23 (t, 1, J=2Hz, C≡C-H)                                    |
| II-Q                    | Eter de 4-ni-<br>trobencil-pro-<br>pinilo<br>4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub><br>-O-CH <sub>2</sub> -C≡CH  | 20                           | 57   | C 62.82 62.89<br>H 4.74 4.74<br>N 7.33 7.31 | 3279 (C≡C-H)<br>2119 (C≡C)<br>1522, 1351(NO <sub>2</sub> ) | 7.64 (d, 2, J=8Hz, Ar-H)<br>7.00 (d, 2, J=8Hz, Ar-H)<br>4.21 (s, 2, Ar-CH <sub>2</sub> )<br>3.71 (d, 2, J=2Hz, CH <sub>2</sub> -C≡C-H)<br>1.97 (t, 1, J=2Hz, C≡C-H) |
| II-R                    | Eter de alfa-<br>-naftilmetil-<br>-2-propinilo<br>α-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> -CH <sub>2</sub><br>-O-CH <sub>2</sub> -C≡CH            | 40                           |  | C 85.68 85.93<br>H 6.16 6.24                | 3250 (C≡C-H)<br>2265 (C≡C)                                 | 8.06 (m, 1, Ieri H)<br>7.55(m, 7, Ar-H)<br>4.95 (d, 2, Ar-CH <sub>2</sub> )<br>4.07 (d, 2, J= 2Hz, O-CH <sub>2</sub> )<br>2.34 (t, 1, J=Hz, C≡C-H)                  |

Lo que sigue son datos adicionales del espectro de resonancia magnético nuclear para algunos éteres de bencil-propinilo sustituidos

TABLA V

| Compuesto número        | Señalamientos protónico |             |             |             |
|-------------------------|-------------------------|-------------|-------------|-------------|
|                         | Aromático               | Bencilico   | Propinílico | Acetilénico |
| Insustituido            |                         |             |             |             |
| 2-Cl                    | 7.27, s, 5H             | 4.52, s, 2H | 4.05, d, 2H | 2.32, t, 1H |
| 3-Cl                    | 7.02-7.55, m, 4H        | 4.66, s, 2H | 4.18, d, 2H | 2.42, t, 1H |
| 4-Cl                    | 7.20-7.34, m, 4H        | 4.50, s, 2H | 4.13, d, 2H | 2.43, t, 1H |
| 3-NO <sub>2</sub>       | 7.23, s, 4H             | 4.48, s, 2H | 4.18, d, 2H | 2.42, t, 1H |
| 2,3-Cl <sub>2</sub>     | 7.40-8.18, r, 4H        | 4.67, s, 2H | 4.25, d, 2H | 2.52, t, 1H |
| 2,4-Cl <sub>2</sub>     | 6.98-7.48, m, 3H        | 4.66, s, 2H | 4.24, d, 2H | 2.42, t, 1H |
| 2,5-Cl <sub>2</sub>     | 7.05-7.47, m, 3H        | 4.58, s, 2H | 4.22, d, 2H | 2.48, t, 1H |
| 2,6-Cl <sub>2</sub>     | 7.17-7.47, m, 3H        | 4.59, s, 2H | 4.25, d, 2H | 2.43, t, 1H |
| 3,4-Cl <sub>2</sub>     | 7.25, s, 3H             | 4.83, s, 2H | 4.23, d, 2H | 2.52, t, 1H |
| 3,5-Cl <sub>2</sub>     | 6.95-7.40, m, 3H        | 4.45, s, 2H | 4.17, d, 2H | 2.57, t, 1H |
| 2,4,5-Cl <sub>3</sub>   | 7.23, s, 3H             | 4.52, s, 2H | 4.14, d, 2H | 2.37, t, 1H |
| 2-Cl,3-NO <sub>2</sub>  | 7.47,7.62,ss, 2H        | 4.62, s, 2H | 4.27, d, 2H | 2.42, t, 1H |
| 2-Cl,4-NO <sub>2</sub>  | 7.30-7.90, r, 3H        | 4.73, s, 2H | 4.38, d, 2H | 2.74, t, 1H |
| 2-Cl,5-NO <sub>2</sub>  | 7.53-8.22, m, 3H        | 4.73, s, 2H | 4.33, d, 2H | 2.49, t, 1H |
| 2-Cl,6-NO <sub>2</sub>  | 7.39-8.35, m, 3H        | 4.68, s, 2H | 4.33, d, 2H | 2.51, t, 1H |
| 3-Cl,4-NO <sub>2</sub>  | 7.24-7.76, m, 3H        | 4.92, s, 2H | 4.18, d, 2H | 2.65, t, 1H |
| 2-NO <sub>2</sub> ,3-Cl | 7.30-7.95, m, 3H        | 4.67, s, 2H | 4.26, d, 2H | 2.47, t, 1H |
| 2-NO <sub>2</sub> ,4-Cl | 7.48, s, 3H             | 4.67, s, 2H | 4.22, d, 2H | 2.66, t, 1H |
| 2-NO <sub>2</sub> ,4-Cl | 7.61-8.02, m, 3H        | 4.82, s, 2H | 4.19, d, 2H | 2.30, t, 1H |
| 2-NO <sub>2</sub> ,4-Cl | 7.40-8.30, m, 3H        | 4.67, s, 2H | 4.33, d, 2H | 2.51, t, 1H |
| 3-NO <sub>2</sub> ,4-Cl | 7.54,7.92,ds, 3H        | 4.67, s, 2H | 4.33, d, 2H | 2.76, t, 1H |



404969



- En el ejemplo precedente, los puntos de fusión se determinaron sobre un aparato Fisher-Johns. Los puntos de fusión y los puntos de ebullición fueron incorrectos. Los espectros infrarrojos se obtuvieron sobre un espectrofotómetro reticular Perkin-Elmer 137. Los espectros de resonancia magnético nuclear se determinaron sobre espectrofotómetros de resonancia magnético nuclear Varian A-60 y A-60A. La temperatura de prueba 38<sup>o</sup>, con señales referidas a tetrametilsilano interno. Los espectros de resonancia magnético nuclear y los espectros infrarrojos se tomaron en tetracloruro de carbono. Los cromatogramas de capa delgada se realizaron sobre portaobjetos revestidos de gel de sílice G. La cromatografía de columna se realizó utilizando alumina Woelm, neutra, actividad I. Los rendimientos se basaron sobre el producto aislado y no se realizó trabajo experimental para mejorar los rendimientos.
- 5.
- 10.
- 15.

- La efectividad de los sinérgicos aquí expuestos se cree que es debida ampliamente a su habilidad para interferir con o inhibir la acción de oxigenasa de función mixta (MFO), una entidad presenta en insectos, y que, en muchos casos, sirve por lo menos para metabolizar insecticidas para formar productos relativamente inocuos y por consiguiente para hacerlos no letales. Se infiere que la efectividad sinérgica de cualquier sinérgico con un insecticida particular cualquiera depende no solamente de la eficiencia del sinérgico en inhibir metabolismo MFO, sino también del grado al cual el insecticida particular es susceptible de detoxificación mediante el metabolismo MFO.
- 20.
- 25.

Así, por ejemplo, el insecticida carbarílico tie

404969



ne una letalidad relativamente baja para las moscas domésticas comunes en virtud de la facilidad por la cual el metabolismo MFO resiste a productos inocuos en aquel insecto. Los sinérgicos de acuerdo con la invención son por consiguiente muy efectivos en términos de elevar la letalidad del carbarilo. Por otra parte, el insecticida Dimetilan es relativamente letal para moscas domésticas y aún cuando puede sinergizarse en una extensión significativa por compuestos de acuerdo con la invención, el incremento en letalidad es menor (y por consiguiente es menor el grado de sinergismo) que con carbarilo.

En general, lo insecticidas de carbamato se sinergizan mediante compuestos de acuerdo con la invención en la extensión de que una combinación de carbamato y de insecticida tendrá la misma letalidad que una dosis significativamente mayor de insecticida sólo. Esto es en general cierto asimismo en ésteres de insecticida de ácidos mono- y dicarboxílicos de crisantemo.

El efecto de los candidatos sinergistas administrados juntamente con insecticidas orgánicos de fósforo (OP) lleva en muchos casos a letalidad incrementada. Sin embargo, en algunos casos se observa letalidad sin cambio o incluso letalidad decrecida. De acuerdo con el estado presente del conocimiento, el decrecimiento observado en letalidad puede atribuirse, especialmente con algunos insecticidas de tiofosfato o de ditionfosfato de fósforo, al hecho de que por lo menos algunos metabolitos MFO de estos insecticidas son más letales que los compuestos originales y la efectividad de los compuestos originales como insecticidas depende del

404969



metabolismo MFO que produce estos derivados letales. Al inhibir o interferir con el metabolismo de MFO, se postula que el sinergista putativo puede dar un efecto neto en el cual la inhibición de potenciación metabólica es de importancia mayor que la inhibición de detoxificación metabólica.

5.

Donde se observa un sinergismo neto con insecticida OP, la potenciación metabólica es o sin importancia o es de menor importancia que la detoxificación metabólica. La falta de cualquier efecto por un candidato sinergista puede explicarse o como un equilibrado de potenciación y detoxificación, o como una inhibición no significativa de cualquier tipo.

10.

Los ejemplos siguientes ilustran la letalidad cambiada de carbamatos insecticidas, compuestos orgánicos de fósforo insecticidas y pelitre cuando se utilizan en conjunción con los compuestos sinérgicos propinílicos arriba descritos.

15.

En las composiciones insecticidas de la presente invención, que comprenden uno de los compuestos insecticidas arriba mencionados y uno de los compuestos sinérgicos de propinilo, pueden emplearse de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 partes en peso del compuesto sinérgico por una parte en peso del compuesto insecticida. De preferencia, debe existir por lo menos aproximadamente 0,5 partes en peso de sinérgico por una parte en peso de insecticida.

20.

Las composiciones insecticidas de acuerdo con la invención pueden utilizarse en una variedad de formas y pueden mezclarse con otras materias tales como vehículos, portadores y coadyuvantes cuya naturaleza dependerá de la for-

25.

404969



ma de aplicación. Así, por ejemplo, los ingredientes activos, insecticidas y sinérgicos, pueden aplicarse en un polvo, en cuyo caso puede mezclarse con un vehículo sólido tal como arcilla, por ejemplo, tierra de Fuller, bentonita, talco, tierra de diatomeas o de infusorios. Los vehículos no arcillosos, tal como subproductos de lignina, madera, y harina de corteza de nogal también se pueden utilizar,

5.

Para aplicación como líquidos de rociado, los ingredientes activos se pueden dispersar o disolver en un vehículo líquido. Puede emplearse varios vehículos conocidos en la técnica incluyendo agua, disolventes hidrocarburoados de varias descripciones, cetonas inferiores, alcoholes y mezclas de tales materiales, previsto que son substancialmente inertes para los ingredientes activos.

10.

15.

En muchos casos, puede ser deseable emulsiones o dispersiones de los ingredientes activos en el vehículo líquido y se pueden preparar por agitación de los ingredientes activos con el vehículo. Se pueden emplear agentes emulsionantes o dispersantes tensioactivos para ayudar en el

20.

procedimiento, y en esta conexión, pueden mencionarse los sulfatos de alcohol graso, por ejemplo, aceite de ricino sulfonado o sulfonatos alquilbencénicos, jabones, tal como oleato de sodio y surfactantes no iónicos, tal como éteres alquilpoliglicólicos de alto peso molecular. Tales agentes

25.

emulsionantes y dispersantes poseen comunmente propiedades de agente humectante.

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden contener asimismo coadyuvantes tal como agentes mojan-tes y humectantes.

404969



- En general el uso de composiciones de acuerdo con la invención (incluyendo el vehículo y varios coadyuvantes) que pueden formularse de acuerdo con técnicas conocidas, y, de acuerdo con la práctica convencional, pueden contener de aproximadamente 2% a aproximadamente 20% en peso de ingredientes activos (sinérgicos e insecticidas), aún cuando, además, se pueden preparar concentrados que contienen de 10 a 80% de ingredientes activos para la venta con dilución subsiguiente por el usuario. Se observa que las formulaciones de acuerdo con la invención pueden emplearse en dispensadores de aerosol, en cuyo caso las proporciones anteriores no incluyen el propulsor de aerosol. En utilizaciones de aerosol, la proporción de propulsor a la carga total será la empleada normalmente, por ejemplo, de 25 a 95% de la carga total.
- 5.
- 10.
- 15.

Ejemplo 2.-

Sinergismo de carbamatos insecticidas mediante éteres bencil-2-propinílicos.-

- El efecto sinérgico con carbarilo y pirolano de los compuestos sinérgicos según II-A a II-H se determinó mediante la técnica de ensayo de película sacudida utilizando moscas domésticas de la estirpe Wilson no sexuadas, susceptibles, y de tres a cinco días de edad, que no se sometieron a solución por tratamiento con insecticida. Las soluciones requeridas del insecticida y del compuesto sinérgico se prepararon en acetona a una concentración de un miligramo por mililitro. Jarras de vidrio de boca ancha, y de una pinta de capacidad se revistieron con una combinación de insecticida-sinérgico apropiada al rodar
- 20.
- 25.

404969



las jarras conteniendo alícuotas de las soluciones apropiadas diluidas para tres mililitros con acetona, para depositar, por evaporación, una película de los materiales de ensayo. Las moscas se transfirieron bajo anestesia de anhídrido carbónico y se mantuvieron en la jarra a temperatura ambiente. Se utilizó una lámina de aluminio perforada para cubrir las jarras y para mantener algodón saturado con solución de azúcar al 10%. Los recuentos se realizaron a intervalos, pero la mortalidad registrada se basó en la muerte a las 24 horas, más bien que al decúbito supino. Todas las moscas postradas sin movimiento se consideraron fallecidas. Luego se realizó una determinación de la relación de contacto sinérgico (SR), que es la relación de la  $IC_{50}$  del insecticida sólo a la  $IC_{50}$  del insecticida cuando se aplica junto con el sinérgico. La  $IC_{50}$  del insecticida se estimó a partir de un diagrama de registro logarítmico y el tanto por ciento de muerte con respecto a la dosis. La  $IC_{50}$  del carbarilo sólo para la estirpe de moscas Wilson es de 1,0 mg/jarra, para la técnica de ensayo de película sobre jarra; para el pirolano solo, el  $IC_{50}$  es de 0,15 mg/jarra. La  $IC_{50}$  de la combinación del insecticida y del sinérgico se determinó en un sinérgico para partes de insecticida por relación de peso de 5 a 1. Los resultados se muestran en la tabla VI.

25.

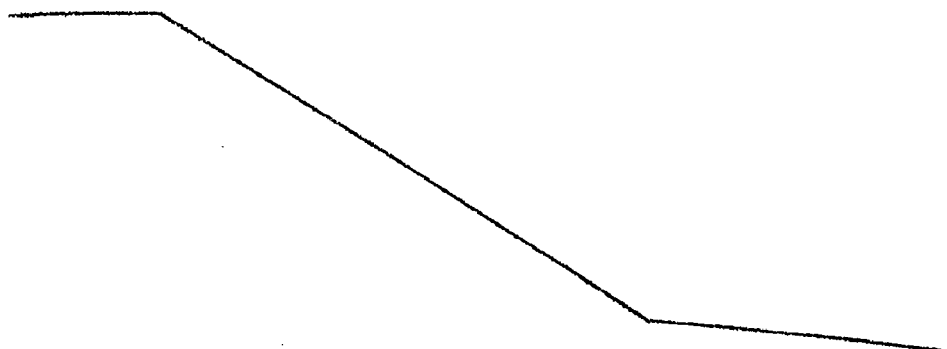




TABLA VI

| Compuesto<br>Nº | relación sinérgica<br>de contacto |          |
|-----------------|-----------------------------------|----------|
|                 | carbarilo                         | pirólano |
| II-A            | 50                                | 7        |
| II-B            | 50                                | 15       |
| II-C            | 100                               | 15       |
| II-D            | 200                               | 30       |
| II-E            | 120                               | 20       |
| II-F            | 150                               | 15       |
| II-G            | 100                               | 15       |
| II-H            | 300                               | 40       |

5.

10.

15.

20.

25.

El efecto de los compuestos II-C, II-D y II-E con Dimetilano y GS 13798 se determinó sobre moscas domésticas (cepa CH) resistentes en forma polivalente que se refrigeraron y a cuya región dorsal se aplicó una solución de acetona de sinérgico e insecticida en una relación de 2 a 1. Se realizaron ensayos duplicados utilizando diez moscas hembra, de 4 a 5 días de edad. Después de la dosificación, se dispusieron las moscas en un disco Petri de plástico con algodón empapado en una solución de azúcar-agua. El tanto por ciento de muertes después de 24 horas para los dos ensayos se promedió y se muestran en la tabla VII. Estas dosis de insecticida utilizadas sin sinérgico causaron 10-40% de mortalidad.

En la tabla VII y en las tablas que la siguen, las dosis de los insecticidas aplicados tópicamente y de los sinérgicos a menos que no se indique de otra forma, se expresan como microgramos por mosca (microgramo/mosca).

404969

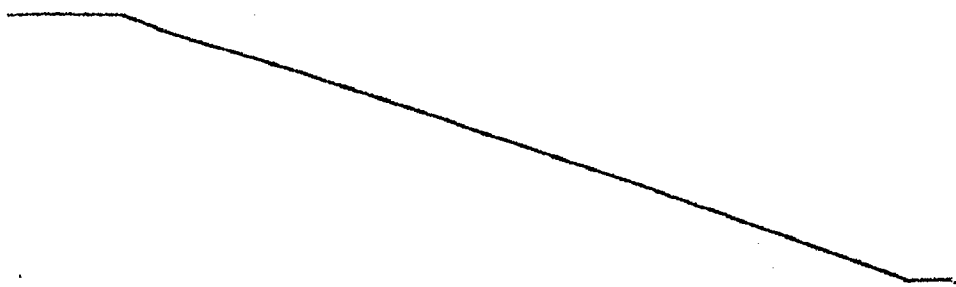


TABLA VII

|                               |    | Dimetilan | GS 13798 |
|-------------------------------|----|-----------|----------|
| Dosis insecticida:            | 0  | 2         | 1        |
| Dosis sinérgica:              | 10 | 4         | 2        |
| <hr/>                         |    |           |          |
| 5. Compuesto sinérgico número |    |           |          |
| II-C                          | 0  | 100       | 92       |
| II-D                          | 0  | 100       | 100      |
| II-E                          | 10 | 100       | 100      |

10. El efecto sinérgico de los éteres de bencil-2-propinilo con mobam se determinó a partir de ensayos de aplicación tópica sobre moscas caseras de las estirpes IN/WHO y Rutgers A. El sinérgico y el insecticida se disolvieron en acetona grado ACS en tal cantidad que un volumen de 1,0 microlitro aplicado al tórax de moscas caseras adultas hembras, anestesiadas con CO<sub>2</sub>, de 3 a 5 días de edad, contenían la dosis deseada. Después de ser tratadas, las moscas se confinaron, 10 en un disco de petri enyesado, con 3-5 discos/tratamiento, y se mantuvieron por 24 horas en observación de mortalidad. Leche desnatada reconstituida sobre mechas de algodón dental se proveyeron durante el período de retención. El tanto por ciento de muertes después de 24 horas se muestra en la tabla VIII para la estirpe IN/WHO y en la tabla IX para la estirpe Rutgers A.

25.



404969



TABLA VIII

| Dosis mobam:               |      | 0   | 0.20 | 0.20 | 0.10 | 0.10 | 0.05 | 0.05 |
|----------------------------|------|-----|------|------|------|------|------|------|
| Dosis sinérgico:           |      | 1.0 | 0    | 1.0  | 0    | 0.50 | 0    | 0.25 |
| <u>Compuesto sinérgico</u> |      |     |      |      |      |      |      |      |
| <u>Nº</u>                  |      |     |      |      |      |      |      |      |
| 5.                         | II-C | -   | 2    | 99   | 0    | 27   | 0    | 4    |
|                            | II-D | 0   | 2    | 100  | 0    | 50   | 0    | 10   |
|                            | II-E | 0   | 2    | 100  | 0    | 33   | 0    | 5    |
|                            | II-H | 10  | 25   | 100  |      |      |      |      |
|                            | II-I | 7   | 25   | 97   |      |      |      |      |
|                            | II-J | 13  | 25   | 100  |      |      |      |      |
| 10.                        | II-K | 10  | 25   | 100  |      |      |      |      |
|                            | II-L | 3   | 25   | 89   |      |      |      |      |
|                            | II-M | 10  | 25   | 90   |      |      |      |      |
|                            | II-N | -   | 12   | 97   |      |      |      |      |
|                            | II-O | 10  | 25   | 60   |      |      |      |      |

15.

TABLA IX

| Dosis mobam:               |      | 0   | 0   | 0.60 | 0.40 | 0.60 | 0.40 | 0.30 | 0.30 | 0.15 | 0.15 |
|----------------------------|------|-----|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Dosis sinérgico:           |      | 7.5 | 5.0 | 0    | 0    | 3.0  | 2.0  | 0    | 1.5  | 0    | 0.75 |
| <u>Compuesto sinérgico</u> |      |     |     |      |      |      |      |      |      |      |      |
| <u>Nº</u>                  |      |     |     |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 20.                        | II-C | 0   | -   | 4    | -    | 67   | -    | 0    | 20   | -    | -    |
|                            | II-D | 0   | -   | 4    | -    | 92   | -    | -    | -    | -    | -    |
|                            | II-E | 0   | -   | 4    | -    | 99   | -    | 0    | 70   | 0    | 17   |
|                            | II-H | -   | 7   | -    | 7    | -    | 100  |      |      |      |      |
|                            | II-I | -   | 3   | -    | 7    | -    | 37   |      |      |      |      |
| 25.                        | II-J | -   | 0   | -    | 7    | -    | 70   |      |      |      |      |
|                            | II-K | -   | 0   | -    | 7    | -    | 97   |      |      |      |      |
|                            | II-L | -   | 0   | -    | 7    | -    | 52   |      |      |      |      |

404969



Los efectos de variación de la dosis insecticida y la relación sinérgico-insecticida se ilustran ulteriormente, con compuestos sinérgicos II-D, II-E, II-F y el insecticida Mobam, en las tablas X, XI y XII. La tabla X muestra el tanto por ciento de mortalidad de las moscas IN/WHO 24 horas después de la aplicación tópica de mobam, tanto con compuesto sinérgico II-D como sin él; la tabla XI muestra los datos de mortalidad utilizando el compuesto sinérgico II-E; y la tabla XII muestra los datos de mortalidad utilizando el compuesto sinérgico II-F.

TABLA X

| Relación sinérgico/insecticida: | Insecticida solo | 0.5/1 | 1/1 | 2/1 | 5/1 |
|---------------------------------|------------------|-------|-----|-----|-----|
| Dosis de insecticida            |                  |       |     |     |     |
| 1.0                             | 73               | 97    | 100 | 100 | 100 |
| 0.50                            | 33               | 57    | 100 | 97  | 100 |
| 0.25                            | 7                | 30    | 63  | 83  | 97  |
| 0.13                            | 0                | 7     | 17  | -   | 50  |

TABLA XI

| Relación sinérgico/insecticida: | Insecticida solo | 0.5/1 | 1/1 | 2/1 | 5/1 |
|---------------------------------|------------------|-------|-----|-----|-----|
| Dosis de insecticida            |                  |       |     |     |     |
| 1.0                             | 93               | 100   | 100 | 100 | 100 |
| 0.50                            | 83               | 97    | 97  | 93  | 100 |
| 0.25                            | 27               | 53    | 77  | 73  | 67  |
| 0.13                            | -                | 30    | 27  | 17  | 40  |



404969

TABLA XII

| Relación/<br>sinérgico/<br>insecticida: | Insecticida<br>solo | 0.5/1 | 1/1 | 2/1 | 5/1 |
|---|---------------------|-------|-----|-----|-----|
| 5.<br>Dosis de<br>insecticida           |                     |       |     |     |     |
| 1.0                                     | 93                  | 100   | 93  | 93  | 100 |
| 0.50                                    | 83                  | 70    | 83  | 80  | 97  |
| 0.25                                    | 27                  | 33    | 57  | 27  | 73  |
| 10.<br>0.13                             | -                   | 3     | 10  | 0   | 23  |

Los datos en la tabla X ilustran que una dosis de insecticida (1,0 microgramo/mosca) que no podría considerarse como para dar control adecuado ( $DL_{73}$ ), da tal control ( $DL_{97}$ ) cuando se utiliza con 0,5 microgramos de sinérgico. Además, cuando la dosis aplicada consta de partes iguales de mobam y II-D, la dosis de mobam necesita solamente ser de 0,5 microgramos para alcanzar  $DL_{100}$ .

El efecto sinérgico sobre moscas IN/WHO del compuesto sinérgico II-K con Dimetilan, pyrolan, Baygon y HRS 1422 se ilustra por los datos de mortalidad en tanto por ciento a las 24 horas en las tablas XII, XIV y XV.

TABLA XIII

| Dosis de<br>Dimetilan | Dimetilan<br>solo | Dimetilan con 5<br>partes de II-K |
|-----------------------|-------------------|-----------------------------------|
| 25.<br>0.25           | 100               | -                                 |
| 0.13                  | 43                | 100                               |
| 0.063                 | 17                | 70                                |
| 0.031                 | 0                 | 7                                 |

404969



TABLA XIV

|     | Dosis de pyrolan | pyrolan solo | pyrolan con 5 partes de II-K |
|-----|------------------|--------------|------------------------------|
| 5.  | 5.0              | 43           | -                            |
|     | 2.5              | 10           | -                            |
|     | 1.3              | 3            | -                            |
|     | 0.63             | 0            | -                            |
|     | 0.25             | -            | 80                           |
| 10. | 0.13             | -            | 40                           |
|     | 0.063            | -            | 7                            |

TABLA XV

|     | Insecticida | Baygón solo | Baigón con 5 partes de II-K | HRS 1422 | HRS 1422 con 5 partes de II-K |
|-----|-------------|-------------|-----------------------------|----------|-------------------------------|
| 15. | 0.125       | 0           | 83                          | 0        | 77                            |

EJEMPLO 3

Sinergismo de compuestos insecticidas, orgánicos de fósforo mediante éteres de bencil-2-propinilo.

20. El efecto sinérgico con diazinon y GS 13005 de varios de los éteres de bencil-2-propinilo identificados en las tablas II y IIIa se determina por ensayos de aplicación tópica sobre moscas de estirpe IN/WHO, estirpe CH, polivalentes y resistentes, utilizando los procedimientos del ejemplo 2.
25. El tanto por ciento de muertes después de 24 horas de las moscas de la estirpe IN/WHO se muestran en la tabla XVI; de las moscas de la estirpe Rutgers A, en la tabla XVII; y de las moscas de la estirpe CH, en la tabla XVIII. La dosis de insecticida sólo para las moscas de la estirpe CH ocasio-

404969



nan 10-40% de mortalidad.

TABLA XVI

| 5.  | Dosis de insecticida:<br>Dosis de sinérgico: | Diazinon |      |      | GS 13005 |      |      |      |       |      |      |
|-----|--|----------|------|------|----------|------|------|------|-------|------|------|
|     |  | 0        | 0.03 | 0.03 | 0        | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10  | 0.05 | 0.05 |
|     |  | 1        | 0    | 0.15 | 1        | 0    | 0.50 | 0.25 | 0.125 | 0    | 0.25 |
|     | Compuesto sinérgico N°                       |          |      |      |          |      |      |      |       |      |      |
|     | II-C   | 0        | 5    | 25   | -        | -    | -    | -    | -     | -    | -    |
| 10. | II-D   | 0        | 5    | 40   | -        | -    | -    | -    | -     | -    | -    |
|     | II-E   | 0        | 5    | 45   | -        | -    | -    | -    | -     | -    | -    |
|     | II-H   | -        | -    | -    | 10       | 19   | 100  | -    | -     | -    | -    |
|     | II-I   | -        | -    | -    | 7        | 19   | 99   | -    | -     | -    | -    |
|     | II-J   | -        | -    | -    | 13       | 19   | 99   | -    | -     | -    | -    |
| 15. | II-K   | -        | -    | -    | 10       | 19   | 100  | -    | -     | -    | -    |
|     | II-L   | -        | -    | -    | 3        | 19   | 97   | -    | -     | -    | -    |
|     | II-M   | -        | -    | -    | 10       | 19   | 79   | -    | -     | -    | -    |
|     | II-N   | -        | -    | -    | -        | 7    | 84   | -    | -     | -    | -    |
|     | II-O   | -        | -    | -    | 10       | 19   | 90   | -    | -     | -    | -    |
| 20. | II-P   | 0        | 0    | 30   | 0        | 16   | 96   | 85   | 69    | 0    | 10   |
|     | II-Q   | -        | -    | -    | 0        | 16   | 90   | 67   | 43    | 0    | 25   |
|     | II-R   | 0        | 0    | 22   | 0        | 12   | 68   | 65   | 49    | -    | -    |

TABLA XVII

|     |                        |     |     |     |
|-----|------------------------|-----|-----|-----|
| 25. | Dosis de GS 13005:     | 0   | 1.0 | 1.0 |
|     | Dosis de sinérgico:    | 5.0 | 0   | 5.0 |
|     | Compuesto sinérgico N° |     |     |     |
|     | II-H                   | 7   | 13  | 100 |
|     | II-I                   | 3   | 13  | 83  |
|     | II-J                   | 0   | 13  | 100 |

404969



TABLA XVII (cont.)

| Dosis de GS 13005:                 | 0   | 1.0 | 1.0 |
|------------------------------------|-----|-----|-----|
| Dosis de sinérgico:                | 5.0 | 0   | 5.0 |
| <hr/>                              |     |     |     |
| Compuesto sinérgico N <sup>o</sup> |     |     |     |
| 5. II-K                            | 0   | 13  | 100 |
| II-L                               | 0   | 13  | 83  |
| II-M                               | 0   | 13  | 63  |
| II-N                               | -   | 2   | 60  |
| 10. II-O                           | 3   | 13  | 47  |
| II-P                               | 0   | 3   | 92  |
| II-Q                               | 0   | 3   | 100 |
| II-R                               | 0   | 2   | 55  |

TABLA XVIII

| Dosis de insecticida: | 0  | Diazinon | GS 13005 |
|-----------------------|----|----------|----------|
| Dosis de sinérgico:   | 10 | 5        | 1        |
| <hr/>                 |    |          |          |
| Compuesto sinérgico   |    |          |          |
| Número                |    |          |          |
| 15. II-C              | 0  | 95       | 75       |
| 20. II-D              | 0  | 60       | 95       |
| II-E                  | 10 | 65       | 100      |

25. El efecto sinérgico sobre moscas IN/WHO del compuesto sinérgico II-K con Gardona y Bidrin se ilustra mediante los datos de mortalidad en tanto por ciento a las 24 horas en las tablas XIX y XX.



404969

TABLA XIX

| Dosis de Gardona | Gardona sola | Gardona con 5 partes de II-K |
|------------------|--------------|------------------------------|
| 0.125            | 100          | -                            |
| 0.063            | 73           | 100                          |
| 0.031            | 13           | 63                           |
| <u>TABLA XX</u>  |              |                              |
| Dosis de Bidrin  | Bidrin solo  | Bidrin con 5 partes de II-K  |
| 0.13             | 0            | 57                           |
| 0.063            | 0            | 0                            |

EJEMPLO 4

15. Sinergismo de Mobam y GS 13005 en cucarachas alemanas macho

El efecto sinérgico con mobam de compuestos sinérgicos II-H y II-K se ilustra además por los datos de mortalidad después de 24 horas de cucarachas alemanas macho (*Blattella Germanicus*) mostrados en la tabla XXI. Los sinérgicos y el insecticida se diluyen en acetona y se aplican en pequeñas gotas al tórax del insecto. Estas dosis de sinérgico sólo dan cero por ciento de mortalidad del insecto.

TABLA XXI

| Dosis de mobam:        | 0.12 | 0.12    |
|------------------------|------|---------|
| Dosis de sinérgico:    | 0    | 0.60(a) |
| Compuesto sinérgico N° |      |         |
| II-H                   | 10   | 90      |
| II-K                   | 10   | 100     |
| Control (b)            | -    | 7       |
| Control (c)            | -    | 0       |

404969



- (a) Pretratado con sinérgico dos horas antes de aplicar el insecticida.
  - (b) Tratado con acetona en el momento del tratamiento con sinérgico y asimismo en el momento de tratamiento con insecticida.
- 5.
- (c) No tratado.

El efecto sinérgico con GS 13005 de los compuestos II-H, II-K, II-P, II-Q y II-R se ilustra por la mortalidad después de 24 horas de cucarachas alemanas macho mostradas en la tabla XXII. Estas dosis de sinérgico sólo ocasionan

10. cero por ciento de mortalidad de insecto.

TABLA XXII

|     | Dosis de GS 13005:<br>Dosis de sinérgico: | 0.08<br>0 | 0.08<br>4.0 | 0.08<br>0.40(a) |
|-----|---|-----------|-------------|-----------------|
| 15. | Compuesto sinérgico<br>Número             |           |             |                 |
|     | II-H                                      | 15        | -           | 100             |
|     | II-K                                      | 15        | -           | 100             |
|     | II-P                                      | 23        | 60          | 90              |
| 20. | II-Q                                      | 10        | -           | 95              |
|     | II-R                                      | 10        | -           | 100             |
|     | Control (b)                               | 0         | 10          | 0               |
|     | Control (c)                               | 0         | 0           | 5               |

- (a) Pertratado con sinérgico dos horas antes de aplicar el insecticida.
- 25.
- (b) Tratado con acetona en el momento de tratamiento con sinérgico y asimismo en el momento de tratamiento con insecticida.
  - (c) No tratado.



404969

EJEMPLO 5

Sinergismo de pelitre

5. El efecto sinérgico con pelitre de varios compuestos sinérgicos se determina por ensayos de aplicación tópica sobre moscas de la estirpe CH, polivalentes y resistentes, siguiendo el procedimiento del ejemplo 2. El tanto por ciento de muertes después de 24 horas se relaciona en la tabla XXIII. La aplicación del insecticida sólo ocasiona 10-40% de mortalidad.

10.

TABLA XXIII

| Dosis de pelitre:             | 0  | 2  |
|-------------------------------|----|----|
| Dosis de sinérgico:           | 10 | 4  |
| Compuesto sinérgico<br>Número |    |    |
| II-C                          | 0  | 50 |
| II-D                          | 0  | 30 |
| II-E                          | 10 | 78 |

15.

20.

25.

El tanto por ciento promedio de decúbito supino de moscas de la estirpe CH, como una función de tiempo, resultante de la aplicación por rociado de pelitre, solo y con sinérgico, se dan en la tabla XXIV. Se realizan ensayos duplicados utilizando 50 moscas caseras de la estirpe CH por ensayo. Se preparan soluciones de ensayo de 100 mg y 200 mg de pelitre por cc de acetona, 200 mg de sinérgico por cc de acetona, y una mezcla de 100 mg de pelitre y 100mg de sinérgico por cc de acetona. Las 50 moscas caseras de la estirpe CH se ponen en una cámara de rociado de 40 litros de capacidad y se rocía 1 cc de la solución de ensayo en la

404969



cámara de ensayo con una pistola de pulverización. El sinérgico sólo a 200 mg/cc no ocasiona decúbito supino.

TABLA XXIV

| Sinérgico<br>Nº | Dosis (Mg/cc) |           | Minutos |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|-----------------|---------------|-----------|---------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
|                 | Pelitre       | Sinérgico | 5       | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 40 | 50 | 60 |    |
| 5.              | -             | 100       | 0       | 3  | 6  | 14 | 25 | 32 | 37 | 58 | 62 | 62 |
|                 | -             | 200       | 0       | 3  | 27 | 44 | 60 | 60 | 64 | 82 | 86 | 87 |
|                 | II-E          | 100       | 100     | 5  | 9  | 17 | 44 | 55 | 59 | 77 | 93 | 95 |

La selectividad de los compuestos sinérgicos de esta invención se ilustran por los resultados de los ensayos de extensión de tiempo de narcosis y de ensayos de toxicidad aguda sobre ratones blancos macho de la clase albino suizo.

EJEMPLO 6

15. Extensión del tiempo de narcosis de drogas depresoras con barbiturato y sin barbiturato mediante sinérgicos.

El efecto de varios compuestos sinérgicos sobre el tiempo de narcosis de secorbital sódico (secobarbital) y de 3,3-dietil-5-metil-2,4-dioxipiperidina (Noludar) se determina al administrar la droga, con y sin sinérgico, a ratones macho de 38 días de edad aproximadamente, que pesan de 25 a 30 gramos. Se administran los sinérgicos en cada una de dos dosis, 74,0 mg/kg (siendo la dilución de 2,0 mg/0,1 cc de aceite de maíz), y 110,0 mg/kg (dilución 3,0 mg/0,1 cc de aceite). El Secobarbital se administra a una dosis de 37,0 mg/kg (dilución 1,0 mg/0,1 cc de agua). El noludar se administra a una dosis de 110,0 mg/kg (dilución 3,0mg/0,1 cc de agua). El sinérgico se administra una hora

404969



- antes de la administración del Secobarbital o del nodular. Los tiempos de narcosis del secobarbital y del nodular se obtienen tanto para el ratón de control (solamente droga) y el tratado (sinérgico más droga) al observar el lapso de tiempo entre la administración de la droga y la recuperación del reflejo de enderezado, es decir cuando el animal recobra la conciencia y puede caminar sobre una bandeja de madera inclinada con coordinación. Se observa el tiempo de narcosis relativo (R.S.). El R.S. es el tiempo de narcosis extendida en el ratón tratado (sinérgico más droga) dividido por el tiempo de narcosis en el ratón de control (solamente droga). El tiempo de narcosis medio para el ratón tratado y el R.S. se muestran en la tabla XXV para varios compuestos sinérgicos.

15.

TABLA XXV

| Compuesto<br>sinérgico<br>Nº | Secobarbital (37 mg/K)             |                             |                                    |                             | Nodular (110 mg/K)                 |                             |     |
|------------------------------|------------------------------------|-----------------------------|------------------------------------|-----------------------------|------------------------------------|-----------------------------|-----|
|                              | Sinérgico (110 mg/K)               |                             | Sinérgico (74 mg/K)                |                             | Sinérgico (110 mg/K)               |                             |     |
|                              | Tiempo de narcosis medio (minutos) | Tiempo de narcosis relativo | Tiempo de narcosis medio (minutos) | Tiempo de narcosis relativo | Tiempo de narcosis medio (minutos) | Tiempo de narcosis relativo |     |
| 20.                          | II-C                               | 33                          | 1.0                                | -                           | -                                  | 50                          | 1.3 |
|                              | II-D                               | 60                          | 1.2                                | -                           | -                                  | 46                          | 1.0 |
|                              | II-E                               | 44                          | 1.4                                | -                           | -                                  | 45                          | 1.1 |
|                              | II-F                               | 46                          | 1.0                                | -                           | -                                  | 38                          | 1.3 |
|                              | II-H                               | 51                          | 2.1                                | 44                          | 1.4                                | 68                          | 2.2 |
|                              | II-I                               | 32                          | 1.3                                | 31                          | 1.2                                | 56                          | 1.8 |
|                              | II-J                               | 30                          | 1.4                                | 27                          | 1.0                                | 70                          | 2.2 |
|                              | II-K                               | 44                          | 2                                  | 48                          | 1.5                                | 75                          | 2.4 |
| 25.                          | II-L                               | 42                          | 1.8                                | 31                          | 1.0                                | 56                          | 1.8 |
|                              | II-M                               | 47                          | 2                                  | 29                          | 1.0                                | 47                          | 2.1 |
|                              | II-N                               | 39                          | 1.7                                | 20                          | 1.0                                | 58                          | 1.9 |
|                              | II-O                               | 26                          | 1.1                                | -                           | -                                  | 52                          | 2.4 |
|                              | II-P                               | 46                          | 1.0                                | -                           | -                                  | 44                          | 1.5 |
|                              | II-Q                               | 73                          | 1.6                                | 30                          | 1.1                                | 41                          | 2.1 |
|                              | II-R                               | 96                          | 1.6                                | 35                          | 1.2                                | 49                          | 1.7 |
|                              | Sesoxane                           | -                           | 8.3                                | -                           | 6.1                                | -                           | 3.1 |

404969



EJEMPLO 7

Sinergismo de toxicidad aguda de dimetilan, GS 13005, secobarbital y metadona.

5. Para determinar la toxicidad aguda de dimetilan solo, ocho niveles de dosificación de dimetilan, que alcanza de 4 a 32 mg por kg se aplica a ocho ratones macho, blancos, de la clase albina suiza por nivel de dosificación. Los ratones pesan aproximadamente de 23 a 27 gr. y tienen de 5 a 6 semanas de edad. El número de ratones muertos 24 horas después de la administración del dimetilan (letalidad) se muestran en la tabla XXVI. El dimetilan se administra intraperitonealmente en 0,1 cc de aceite de maíz una hora después de la administración de la misma dosis de aceite de maíz solo.

TABLA XXVI

15.

| Dosis de Dimetilan (Mg/kg) | Letalidad |
|----------------------------|-----------|
| 4.0                        | 0         |
| 8.0                        | 0         |
| 12.0                       | 1         |
| 16.0                       | 3         |
| 20.0                       | 4         |
| 24.0                       | 7         |
| 28.0                       | 8         |
| 32.0                       | 8         |

20.

25.

Un nivel de dosis de 8 mg/kg de dimetilan se utiliza en los ensayos de sinergismo de toxicidad aguda, como siendo el nivel de dosis justo debajo del cual el dimetilan sólo muestra letalidad para el ratón.

404969



Para determinar la toxicidad aguda del sinérgico sólo, se administran varios sinérgicos intraperitonealmente a una dosis de 1000 mg/kg para cada grupo de 8 ratones. El número de animales muertos al final de 72 horas se relaciona en la columna izquierda de la tabla XXVII.

5.

El sinergismo de toxicidad aguda del dimetilan mediante varios sinérgicos se determina por ensayo sobre ratones macho blancos de la clase albina suiza de 5 a 6 semanas de edad y con un peso de 23 a 27 gramos. Los sinérgicos y los insecticidas se disuelven en aceite de maíz y las drogas se disuelven en agua destilada. Todos los compuestos se administran intraperitonealmente por inyección en el cuadrante inferior del abdomen. El sinérgico se administra en 0,1 cc de aceite de maíz una hora antes de la administración del insecticida.

10.

Se tratan, por dosificación, ocho ratones con cada sinérgico. Los ratones se vigilan por un mínimo de 6 horas mientras se mantienen en una jarra de vidrio con encamado individual después de la inyección intraperitoneal de las soluciones de ensayo. Se observó la letalidad, los animales se pesan y se transfieren a cajas, suministrándoles alimento y agua. Se da a los ratones de control 0,1 cc de aceite de maíz en el tiempo de administración del sinérgico al ratón de ensayo y 0,1 cc de almidón de maíz más dimetilan en el momento de la administración del insecticida al ratón de ensayo.

15.

El número de ratones muertos al final de 48 horas se relaciona en la tabla XXVII.

20.

25.

404969



TABLA XXVII

|                                   |                               | 0    | 8   | 8  |
|-----------------------------------|-------------------------------|------|-----|----|
|                                   |                               | 1000 | 240 | 80 |
| <u>Compuesto sinérgico número</u> |                               |      |     |    |
| 5.                                | II-C                          | -    | 0   | -  |
|                                   | II-D                          | 0    | 0   | -  |
|                                   | II-E                          | -    | 0   | -  |
|                                   | II-F                          | -    | 0   | -  |
|                                   | II-H                          | 0    | 6   | 0  |
| 10.                               | II-I                          | -    | 3   | 0  |
|                                   | II-J                          | -    | 4   | 0  |
|                                   | II-K                          | 1    | 6   | 0  |
|                                   | II-L                          | -    | 5   | 0  |
|                                   | II-M                          | -    | 3   | 0  |
| 15.                               | II-N                          | -    | 4   | 0  |
|                                   | II-O                          | -    | 2   | 0  |
|                                   | II-P                          | 2    | 0   | -  |
|                                   | II-Q                          | 7    | 1   | -  |
|                                   | II-R                          | -    | 2   | 0  |
| 20.                               | sesoxane                      | 1    | 8   | 8  |
|                                   | control<br>(0,1 cc de aceite) | 0    | 0   | 0  |

25. Por el mismo procedimiento, se determina el sinergismo de toxicidad aguda de GS 13005, secobarbital y 6-dimetilamino-4,4-difenil-3-heptanona (metadona). Los datos de letalidad del ratón se muestran en la table XXVIII que sigue



TABLA XXVII

|  | GS 13005 | Secobarbital | Metadona |
|--|----------|--------------|----------|
| Dosis de insecticida o de droga (mg/kg): | 71       | 90           | 32       |
| Dosis de sinérgico (mg/kg):              | 213      | 215          | 215      |
| 5. Compuesto sinérgico número            |          |              |          |
| II-D                                     | 3        | 1            | 2        |
| II-H                                     | 7        | 0            | 4        |
| II-J                                     | 6        | 0            | 3        |
| 10. II-K                                 | 3        | 1            | 2        |
| II-P                                     | 6        | 0            | 0        |
| II-Q                                     | 6        | -            | -        |
| Sesoxane                                 | 0        | 6            | 5        |
| Control                                  | 5(a)     | 0(b)         | 2(c)     |

15. (a) GS 13005 (71 mg/kg) en 0,1 cc de aceite de maíz.  
 (b) Secobarbital (90 mg/kg) en 0,1 cc de aceite de maíz.  
 (c) Metadona (32 mg/kg) en 0,1 cc de aceite de maíz.

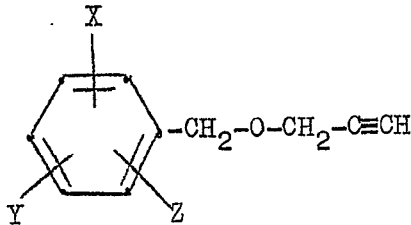
REIVINDICACIONES

20. Se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud U.S.A. serial nº 265.423 del 5 de Julio de 1972, la cual es continuación-en-parte de la serial nº 164.411 del 20 de Junio de 1971.

25. 1.- Procedimiento para la preparación de composiciones insecticidas sinérgicas que contienen éteres de bencil-2-propinilo caracterizado por combinarse un compuesto activo insecticidamente y un éter de bencil-propinilo de la fórmula



404969

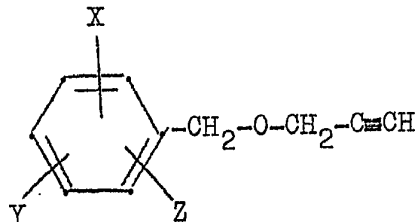


5.

donde X, Y y Z representan hidrógeno, nitro, halógeno diferente de yodo o, cuando X es hidrógeno Y y Z tomados juntos pueden representar metilendioxilo, previsto que cuando ambos X e Y son hidrógeno, Z es diferente de nitro.

10.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por combinarse un carbamato como componente activo insecticida y un éter de bencil-propinilo de la fórmula



15.

donde X, Y y Z representan hidrógeno, nitro, halógeno diferente de yodo, o, cuando X es hidrógeno, Y y Z tomados juntos pueden representar metilendioxilo y previsto que cuando ambos X e Y son hidrógeno, Z es diferente de nitro.

20.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, en que el carbamato insecticida se selecciona del grupo que consta de 1-naftil-N-metilcarbamato, 4-benzo(b)tienil-N-metilcarbamato, 3-metil-1-fenil-5-pirazolil-5-dimetilcarbamato, 1-(dimetilcarbamoil)-5-metil-3-pirazolil-dimetilcarbamato, o-isopropoxifenil-metilcarbamato, 3,5-di-isopropilfenil-metilcarbamato y 8-(2-metilquinolil)-N-metilcarbamato.

25.

4.- Procedimiento según la reivindicación 2,



404969

en que X es hidrógeno, Y es halógeno diferente de yodo y Z es nitro, en el éter de bencil-propinilo.

5. 5.- Procedimiento según la reivindicación 2, en que X, Y y Z se seleccionan del grupo que consta de hidrógeno y halógeno diferente de yodo, en el éter de bencil-propinilo:

10. 6.- Procedimiento según la reivindicación 2, en que el éter de bencil-propinilo se selecciona del grupo que consta de éter 2-nitro-3-clorobencil-2-propinilo, éter de 2-nitro-4-clorobencil-2-propinilo, éter de 2-nitro-6-clorobencil-2-propinilo, éter de 2-cloro-3-nitrobencil-2-propinilo, éter de 3-nitro-4-clorobencil-2-propinilo, éter de 2-cloro-4-nitrobencil-2-propinilo, éter de 3-cloro-4-nitrobencil-2-propinilo, éter de 4-clorobencil-2-propinilo, éter de 2,4-diclorobencil-2-propinilo, éter de 2,6-diclorobencil-2-propinilo, éter de 3,4-diclorobencil-2-propinilo, éter de 2,3,4-triclorobencil-2-propinilo, éter de 2,3,6-triclorobencil-2-propinilo, y éter de 2,4,5-triclorobencil-2-propinilo.

20. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, en que el éter de bencil-propinilo es éter de 2-nitro-6-clorobencil-2-propinilo.

25. 8.- Procedimiento según la reivindicación 6, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 2,6-diclorobencil-2-propinilo.

9.- Procedimiento según la reivindicación 2, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 3,4-metilendioxi bencil-2-propinilo.

10.- Procedimiento según la reivindicación 3,


404969



en que el carbamato insecticida es el 1-naftil-N-metilcarbamato.

5. 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 4-clorobencil-2-propinilo.
- 12.- Procedimiento según la reivindicación 10, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 2,4-diclorobencil-2-propinilo.
10. 13.- Procedimiento según la reivindicación 10, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 3,4-diclorobencil-2-propinilo.
- 14.- Procedimiento según la reivindicación 10, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 2,3,4-triclorobencil-2-propinilo.
15. 15.- Procedimiento según la reivindicación 10, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 2,3,6-triclorobencil-2-propinilo.
20. 16.- Procedimiento según la reivindicación 10, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 2,4,5-triclorobencil-2-propinilo.
- 17.- Procedimiento según la reivindicación 10, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 3,4-metildioxifenil-2-propinilo.
25. 18.- Procedimiento según la reivindicación 10, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 2,6-diclorobencil-2-propinilo.
- 19.- Procedimiento según la reivindicación 3, en que el carbamato insecticida es el 3-metil-1-fenil-5-pirazolil-N-metilcarbamato.

404969

- 20.- Procedimiento según la reivindicación 19, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 4-clorobencil-2-propinilo.
5. 21.- Procedimiento según la reivindicación 19, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 2,4-diclorobencil-2-propinilo.
- 22.- Procedimiento según la reivindicación 19, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 3,4-diclorobencil-2-propinilo.
10. 23.- Procedimiento según la reivindicación 19, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 2,3,4-triclorobencil-2-propinilo.
- 24.- Procedimiento según la reivindicación 19, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 2,3,6-triclorobencil-2-propinilo.
15. 25.- Procedimiento según la reivindicación 19, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 2,4,5-triclorobencil-2-propinilo.
- 26.- Procedimiento según la reivindicación 19, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 3,4-metilendioxibencil-2-propinilo.
20. 27.- Procedimiento según la reivindicación 19, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 2,6-diclorobencil-2-propinilo.
25. 28.- Procedimiento según la reivindicación 19, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 2-nitro-6-clorobencil-2-propinilo.
- 29.- Procedimiento según la reivindicación 3, en que el carbamato insecticida es el 5-metil-3-pirazolil-
- 



404969

dimetilcarbamato.

- 30.- Procedimiento según la reivindicación 29, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 3,4-diclorobencil-2-propinilo.
5. 31.- Procedimiento según la reivindicación 29, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 2,3,4-triclorobencil-2-propinilo.
- 32.- Procedimiento según la reivindicación 29, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 2,3,6-triclorobencil-2-propinilo.
10. 33.- Procedimiento según la reivindicación 29, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 2-nitro-6-clorobencil-2-propinilo.
- 34.- Procedimiento según la reivindicación 3, en que el carbamato insecticida es el 8-(2-metilquinolil)-N-metilcarbamato.
15. 35.- Procedimiento según la reivindicación 34, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 3,4-diclorobencil-2-propinilo.
20. 36.- Procedimiento según la reivindicación 34, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 2,3,4-triclorobencil-2-propinilo.
- 37.- Procedimiento según la reivindicación 34, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 2,3,6-triclorobencil-2-propinilo.
25. 38.- Procedimiento según la reivindicación 3, en que el carbamato insecticida es el 4-benzo(b)-tienil-N-metilcarbamato.
- 39.- Procedimiento según la reivindicación 38,

404969

en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 3,4-diclorobencil-2-propinilo.

5. 40.- Procedimiento según la reivindicación 38, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 2,3,4-triclorobencil-2-propinilo.

41.- Procedimiento según la reivindicación 38, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 2,3,6-triclorobencil-2-propinilo.

10. 42.- Procedimiento según la reivindicación 38, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 2,4,5-triclorobencil-2-propinilo.

43.- Procedimiento según la reivindicación 38, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 3,4-metilendi oxibencil-2-propinilo.

15. 44.- Procedimiento según la reivindicación 38, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 2,6-diclorobencil-2-propinilo.

20. 45.- Procedimiento según la reivindicación 38, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 2-nitro-3-clorobencil-2-propinilo.

46.- Procedimiento según la reivindicación 38, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 2-nitro-4-clorobencil-2-propinilo.

25. 47.- Procedimiento según la reivindicación 38, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 2-nitro-6-clorobencil-2-propinilo.

48.- Procedimiento según la reivindicación 38, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 2-cloro-3-nitrobencil-2-propinilo.



404969



49.- Procedimiento según la reivindicación 38, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 3-nitro-4-clorobencil-2-propinilo.

5. 50.- Procedimiento según la reivindicación 38, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 3-cloro-4-nitrobencil-2-propinilo.

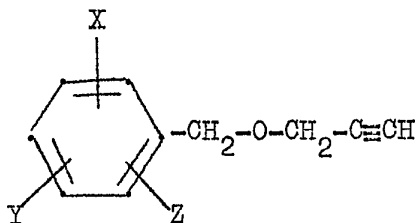
51.- Procedimiento según la reivindicación 3, en que el carbamato insecticida es el p-isopropoxifenilmetilcarbamato.

10. 52.- Procedimiento según la reivindicación 51, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 2-nitro-6-clorobencil-2-propinilo.

53.- Procedimiento según la reivindicación 3, en que el carbamato insecticida es el 3,5-diisopropilfenil-metilcarbamato.

15. 54.- Procedimiento según la reivindicación 53, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 2-nitro-6-clorobencil-2-propinilo.

20. 55.- Procedimiento según la reiv. 1, caracterizado por combinarse como componente activo insecticida un compuesto de fósforo orgánico insecticida y un éter de bencil-propinilo de la fórmula



25. donde X, Y y Z representan hidrógeno, nitro o halógeno diferente de yodo.

56.- Procedimiento según la reivindicación 55, en que el compuesto orgánico de fósforo insecticida se selecciona del grupo que consta de O,O-dimetil-S- $\bar{2}$ -metoxi-

*Handwritten signature or initials.*

404969

-1,3,4-tiadiazol-5(4H)-onil-(4)-metil-7-diti ofosfato, 0,0-die-  
til-0-(2-isopropil-4-metil-6-pirimidil)-fosforo-tioato, 2-  
cloro-1-(2,4,5-triclorofenil)-vinil-dimetil-fosfato, y fos-  
fato dimetílico de 3-hidroxi-N,N-dimetil-cis-crotonamida.

5. 57.- Procedimiento según la reivindicación 55,  
en que X es hidrógeno, Y es halógeno diferente de yodo y Z  
es nitro, en el éter de bencil-propinilo.

10. 58.- Procedimiento según la reivindicación 55,  
en que X, Y y Z se seleccionan del grupo que consta de hi-  
drógeno y halógeno diferente de yodo, en el éter de bencil-  
propinilo.

15. 59.- Procedimiento según la reivindicación 55,  
en que el éter de bencil-propinilo se selecciona del grupo  
que consta del éter de 3,4-diclorobencil-2-propinilo, del  
éter de 2,3,4-triclorobencil-2-propinilo, éter de 2,3,6-tri-  
clorobencil-2-propinilo, éter de 2,6-dicloro-bencil-2-propini-  
nilo, éter de 2-nitro-3-diclorobencil-2-propinilo, éter de  
2-nitro-4-clorobencil-2-propinilo, éter de 2-nitro-6-cloro-  
bencil-2-propinilo, éter de 2-cloro-3-nitrobencil-2-propini-  
nilo, éter de 3-nitro-4-clorobencil-2-propinilo, éter de  
2-cloro-4-nitrobencil-2-propinilo, éter de 3-cloro-4-nitro-  
bencil-2-propinilo, éter de 2-nitrobencil-2-propinilo y  
éter de 4-nitrobencil-2-propinilo.

25. 60.- Procedimiento según la reivindicación 59,  
en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 2-nitro-  
6-clorobencil-2-propinilo.

61.- Procedimiento según la reivindicación 59,  
en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 2,6-diclo-  
robencil-2-propinilo.

404969



- 62.- Procedimiento según la reivindicación 56, en que el compuesto orgánico de fósforo insecticida es el 0,0-dietil-0-(2-isopropil-4-metil-6-pirididil)-fosforotioato.
5. 63.- Procedimiento según la reivindicación 62, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 3,4-diclorobencil-2-propinilo.
- 64.- Procedimiento según la reivindicación 62, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 2,3,4-triclorobencil-2-propinilo.
10. 65.- Procedimiento según la reivindicación 62, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 2,3,6-triclorobencil-2-propinilo.
- 66.- Procedimiento según la reivindicación 62, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 2,6-diclorobencil-2-propinilo.
15. 67.- Procedimiento según la reivindicación 62, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 2-nitro-6-clorobencil-2-propinilo.
20. 68.- Procedimiento según la reivindicación 62, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 2-nitrobencil-2-propinilo.
- 69.- Procedimiento según la reivindicación 56, en que el compuesto orgánico de fósforo insecticida es el 0,0-dimetil-S- $\sqrt{2}$ -metoxi-1,3,4-tiadiazol-5-(4H)-onil-(4)-metil $\sqrt{7}$ -diti fosfato.
25. 70.- Procedimiento según la reivindicación 69, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 3,4-diclorobencil-2-propinilo.

404969



- 71.- Procedimiento según la reivindicación 69, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 2,3,4-triclorobencil-2-propinilo.
5. 72.- Procedimiento según la reivindicación 69, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 2,3,6-triclorobencil-2-propinilo.
- 73.- Procedimiento según la reivindicación 69, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 2,6-diclorobencil-2-propinilo.
10. 74.- Procedimiento según la reivindicación 69, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 2-nitro-3-clorobencil-2-propinilo.
15. 75.- Procedimiento según la reivindicación 69, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 2-nitro-4-clorobencil-2-propinilo.
- 76.- Procedimiento según la reivindicación 69, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 2-nitro-6-clorobencil-2-propinilo.
20. 77.- Procedimiento según la reivindicación 69, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 2-cloro-3-nitrobencil-2-propinilo.
- 78.- Procedimiento según la reivindicación 69, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 3-nitro-4-clorobencil-2-propinilo.
25. 79.- Procedimiento según la reivindicación 69, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 2-cloro-4-nitrobencil-2-propinilo.
- 80.- Procedimiento según la reivindicación 69, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 3-cloro-4-

*R*



404969

nitrobencil-2-propinilo.

81.- Procedimiento según la reivindicación 69, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 2-nitrobencil-2-propinilo.

5. 82.- Procedimiento según la reivindicación 69, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 4-nitrobencil-2-propinilo.

10. 83.- Procedimiento según la reivindicación 56, en que el compuesto orgánico de fósforo insecticida es el 2-cloro-1-(2,4,5-triclorofenil)-vinil-dimetil-fosfato.

84.- Procedimiento según la reivindicación 83, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 2-nitro-6-clorobencil-2-propinilo.

15. 85.- Procedimiento según la reivindicación 56, en que el compuesto orgánico de fósforo es el fosfato dimetílico de 3-hidroxi-N,N-dimetil-cis-crotonamida.

86.- Procedimiento según la reivindicación 85, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 2-nitro-6-clorobencil-2-propinilo.

20. 87.- Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque, en una variante del mismo, se combina un compuesto orgánico de fósforo insecticida y el éter de nftil-2-propinilo.

25. 88.- Procedimiento según la reivindicación 87, en que el compuesto orgánico de fósforo es el O,O-dietyl-O-(2-isopropil-4-metil-6-pirimidil)-fosforotioato.

89.- Procedimiento según la reivindicación 87, en que el compuesto orgánico de fósforo es el O,O-dimetil-S-[2-metoxi-1,3,4-tiadiazol-5-(4H)-onil-(4)-metil]-diti fosfa-

*P*

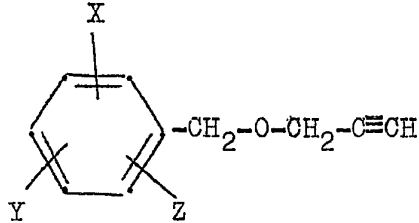
404969



to.

90.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por combinarse, como componente activo insecticida, pyrethium y un éter de bencil-propinil de la fórmula

5.



10.

donde X, Y y Z representan hidrógeno, nitro o halógeno diferente de yodo.

91.- Procedimiento según la reivindicación 90, en que X, Y y Z se seleccionan del grupo que consta de hidrógeno y halógeno diferente de yodo, en el éter de bencil-propinilo.

15.

92.- Procedimiento según la reivindicación 91, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 3,4-diclorobencil-2-propinilo.

20.

93.- Procedimiento según la reivindicación 91, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 2,3,4-triclorobencil-2-propinilo.

94.- Procedimiento según la reivindicación 91, en que el éter de bencil-propinilo es el éter de 2,3,6-triclorobencil-2-propinilo.

25.

95.- Procedimiento para la preparación de composiciones insecticidas sinérgicas que contienen éteres de bencil-2-propinilo.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 58 hojas foliadas y es-

404969



critas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 19 de Julio de 1972.

p.a.

JAIME ISERN

p.p.

Firmado: JOSE F. NIETO

MLA.