

409690

CASE 5-7915/1+2



409690

FC-23-7-75

Int. Cl. <sup>2</sup> : C07F

409690

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

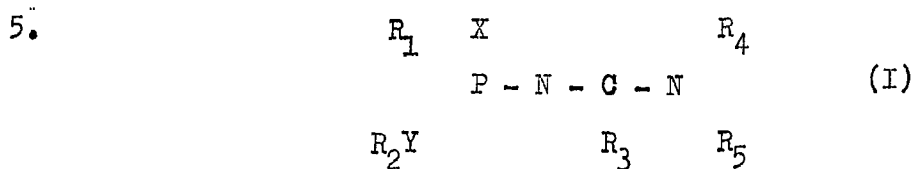
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE N-FOSFINIL-  
 Y TIOFOSFINIL-AMIDINAS", a favor de la firma suiza  
 CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a N-fosfonil- o  
 bien fosfinotioil-amidinas, al procedimiento para su prepa-  
 ración y a su utilización para combatir a los parásitos,

Las amidinas tienen la fórmula



en la que

- 10.
- R<sub>1</sub> significa alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquiltio de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o alcoxilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,
  - R<sub>2</sub> significa alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, propenilo o propinilo,
  - R<sub>3</sub> significa hidrógeno, metilo o etilo,

409690



- $R_4$  significa alquilo de  $C_1-C_6$ , alquenilo de  $C_2-C_6$ , (cicloalquil)metilo, furfurilo o tetrahidrofurfurilo,  
 $R_5$  significa alquilo de  $C_1-C_6$  o alquenilo de  $C_2-C_6$ ,  
 X significa oxígeno e  
 5. Y significa oxígeno o azufre; o  
 X significa azufre, e  
 Y significa oxígeno, o  
 $R_4$  y  $R_5$  con el átomo de nitrógeno, al cual están enlazados, forman el anillo morfolinico, piperidínico, metilpiperidínico, pirrolidínico o hexametenimínico o  
 10.  $R_3$  con  $R_4$  o  $R_5$  forman un anillo pentagonal o hexagonal, en donde el grupo  $R_4$  o  $R_5$  que no participa en la formación de anillo representa metilo o etilo.  
 Los grupos de alquilo, alquenilo y alcóxido que  
 15. entran en consideración en la fórmula I pueden ser ramificados o de cadena rectilínea. Ejemplos de tales grupos son entre otros, metilo, etilo, isopropilo, propilo, n-butilo, i-butilo, secobutilo, tercibutilo, metóxido, metiltio, etóxido, etiltio, isopropóxido, propóxido, propiltio,  
 20. n-butoxido, alilo, metililo.  
 El grupo de (cicloalquil)metilo que representa  $R_1$ , tiene de 3 a 6 átomos de carbono de anillo. Ejemplos de tales grupos son entre otros: metilciclopropilo, 3-metilciclopentilo, 4-metilciclohexilo. A causa de su acción  
 25. son ventajosos los compuestos de la fórmula I, en los que  
 $R_1$  significa metóxido o etóxido,  
 $R_2$  significa metilo, etilo, propilo, n-pentilo, n-hexilo, alilo o propargilo,  
 $R_3$  significa hidrógeno,  
 $R_4$  y  $R_5$  significan, cada uno, metilo, etilo o alilo,

409690

= 3 =

409690

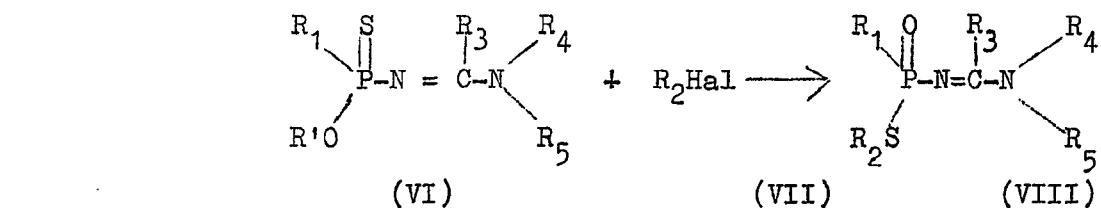
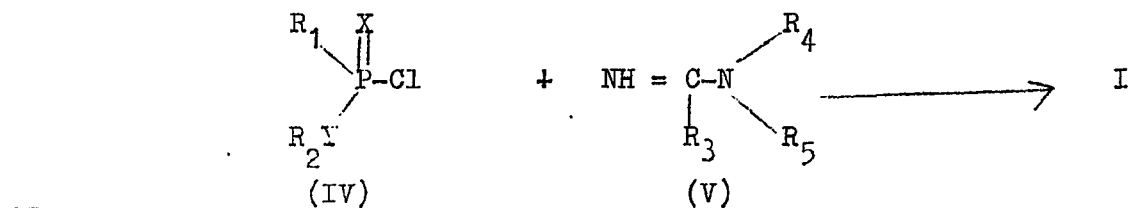
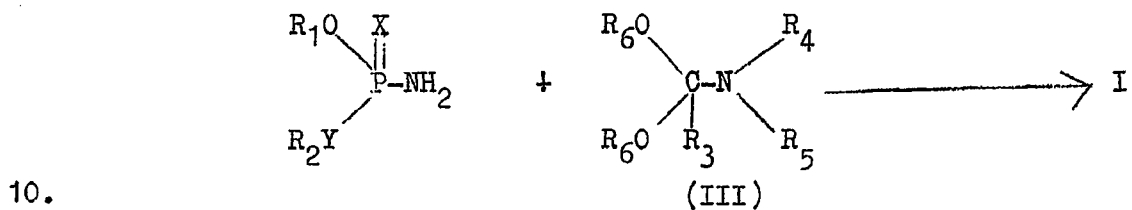


X significa oxígeno y

Y significa azufre, o

R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> con el átomo de nitrógeno al que están enlazados, forman el anillo piperidínico.

5. Los compuestos de la fórmula I, pueden prepararse según métodos en sí conocidos, como sigue



25. En las fórmulas II a VIII, R<sub>1</sub> a R<sub>5</sub>, X e Y tienen el mismo significado que se les ha atribuido en la fórmula I, R<sub>6</sub> y R' representan alquilo inferior y Hal representa un anión, por ejemplo, cloro, bromo, yodo o el radical de un éster de ácido sulfúrico.

En calidad de agentes aceptores de ácido entran en consideración: aminas terciarias, por ejemplo trialquila

409690



minas, piridina, dialquilanilina; bases inorgánicas, como hidruros, hidróxidos; carbonatos y bicarbonatos de metales alcalinos y alcalino-térreos. Los procedimientos 1 y 2 se realizan a presión normal, bajo exclusión de humedad y en un disolvente o diluyente inerte.

5.

En calidad de disolventes o diluentes son apropiados <sup>por</sup> ejemplo: los éteres y los compuestos etéreos, como el éter dietílico, el éter dipropílico, el dioxano, el tetrahidrofurano; los hidrocarburos alifáticos, aromáticos así como los halogenados, en especial el benceno, el tolueno, los xilenos, el cloroformo, el clorobenceno; los nitrilos como el acetonitrilo.

10.

Las materias de partida de las fórmulas II a V son en parte compuestos conocidos, que pueden prepararse análogamente a métodos conocidos. Así los métodos de preparación de los amidoacetales necesarios en el procedimiento 1 se describen sinópticamente en el Zeitschrift für Chemie, 9, 201 (1969) y la preparación de las amidas de ácido (tio)fosfórico en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo fósforo II.

15.

20.

Los compuestos de la fórmula I presentan una amplia acción biocida y sirven por lo tanto para combatir a parásitos vegetales y animales de diversa índole.

En especial son apropiados para combatir insectos de las familias:

25.

- Acrididae,
- Blattidae,
- Gryllidae,
- Gryllotalpidae,

409690



1872

- Tettigoniidae,
- Cimicidae,
- Phyrrhocoridae,
- Reduviidae,
- 5. Aphididae,
- Delphacidae,
- Diaspididae,
- Pseudococcidae,
- Chrysomelidae,
- 10. Coccinellidae,
- Bruchidae,
- Scarabeidae,
- Dermeestidae,
- Tenebrionidae,
- 15. Curculionidae,
- Tineidae,
- Noctuidae,
- Lymantriidae,
- Pyralidae,
- 20. Galleriidae,
- Culicidae,
- Tipulidae,
- Stomoxidae,
- Muscidae,
- 25. Calliphoridae,
- Trypetidae,
- Pulicidae,

así como acáridos de las familias:

Ixodidae, Argasidae, Tetranychidae, Dermanyssidae.

409690

= 6 =

16 DIC.



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

En calidad de aditivos son aptas, por ejemplo, las

5. materias activas siguientes, entre otras:

COMPUESTOS DE FOSFORO ORGANICOS

anhídrido de ácido bis-0,0-dietilfosfórico  
(TEPP)

10. dimetil-(2,2,2-tricloro-1-hidroxi-etil)-fosfonato  
(TRICHLORFON)

1,2-dibromo-2,2-dicloroetil-dimetil-fosfato  
(NALED)

2,2-diclorovinil-dimetil-fosfato  
(DICHLORPHOS)

15. 2-metoxi carbamil-1-metilvinil-dimetil-fosfato  
(MEVINPHOS)

dimetil-1-metil-2-(metilcarbamoil)-vinil-fosfato cis  
(MONOCROTOPHOS)

3-(dimetoxifosfiniloxi)-N,N-dimetil-cis-crotonamida  
20. (DICROTOPHOS)

2-cloro-2-dietilcarbamoil-1-metilvinil-dimetil-fosfato  
(PHOSPHAMIDON)

0,0-dietil-O (o S)-2-(etiltio)-etil-tiofosfato  
(DEMETON)

25. S-(etiltioetil-0,0-dimetil-ditiofosfato  
(THIOMETON)

0,0-dietil-S-etilmercaptometil-ditiofosfite  
(PHORATE)

30. 0,0-dietil-S-2-(etiltio)-etil-ditiofosfato  
(DISULFOTON)

409690 = 7 =

16 D



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

409690



(FENTHION)

isopropilamino-O-etil-(4-metilmercapto-3-metilfenil)-  
fosfato

O-O-dietil-O-p-(metilsulfinil)-fenil-tiofosfato

5. (FENSULFOTHION)

O-p-(dimetilsulfamido)-fenil-O, O-dimetil-tiofosfato

(FAMPHUR)

O, O, O', O'-tetrametil-O, O'-tiodi-p-fenilenti ofosfato

O-etil-S-fenil-etil-diti ofosfonato

10. O, O-dimetil-O-(alfa-metilbencil-3-hidroxicrotonil)-  
(fosfato)

2-cloro-1-(2,4-diclorofenil)-vinil-dietil-fosfato

(CHLORFENVINPHOS)

2-cloro-1-(2,4,5-triclorofenil)-vinil-dimetil-fosfato

15. O- $\sqrt{2}$ -cloro-1-(2,5-diclorofenil)- $\sqrt{7}$ -vinil-O, O-dietiltio-  
fosfato

O, O-dietiltiofosfato de fenilglioxilonitriloxima

(PHOXIM)

O, O-dietil-O-(3-cloro-4-metil-2-oxo-2-H-1-benzopiran-

20. 7-il)-tiofosfato (COUMAPHOS)

2,3-p-dioxanditiol-S, S-bis-(O, O-dietildi ti ofosfato)

(DIOXATHION)

5- $\sqrt{7}$ (6-cloro-2-oxo-3-benzoxazolinil)-metil $\sqrt{7}$ -O, O-dietil-

diti ofosfato (PHOSALON)

25. 2-(dietoxifosfinilimino)-1,3-ditiolano

O, O-dimetil-S- $\sqrt{2}$ -metoxi-1,3,4-tiadiazol-5-(4H)-onil-

(4)-metil $\sqrt{7}$ -diti ofosfato

O, O-dimetil-S-ftalimidometil-diti ofosfato (IMIDAN)

O, O-dietil-O-(3,5,6, tricloro-2-piridil)-tiofosfato

409690



- 0,0-dietil-0-2-piracinil-ti ofosfato  
(THIONAZIN)
- 0,0-dietil-0-(2-isopropil-4-metil-5-pirimidil)-ti ofos -  
fato (DIAZINON)
- 5. 0,0-dietil-0-(2-quinoxalil)-ti ofosfato  
0,0-dimetil-S-(4-oxo-1,2,3-benzotriacin-3(4H)-il-metil)-  
-diti ofosfato (AZINPHOSMETHYL)  
0,0-dietil-S-(4-oxo-1,2,3-benzotriacin-3(4H)-il-metil-  
diti ofosfato (AZINPHOSAETHYL)
- 10. S- $\sqrt{4}$ ,6-diamino-s-triacin-2-il)-metil $\sqrt{7}$ -0,0-dimetil-diti o-  
fosfato (MENAZON)  
0,0-dimetil-0-(3-cloro-4-nitrofenil)-ti ofosfato  
(CHLORTHION)  
0,0-dimetil-0 (o S)-2-(etil ti oetil)-ti ofosfato  
(DEMETON-S-METHYL)
- 15. Cloruro de 2-(0,0-dimetil-fosforil-ti ometil)-5-metoxi-  
piron-4-3,4-diclorobencil-trifenilfosfonio  
0,0-dietil-S-(2,5-diclorofenil ti ometil)-diti ofosfato  
(PHENKAPTON)
- 20. 0,0-dietil-0-(4-metil-cumarinil-7)-ti ofosfato  
(POTASAN)  
5-amino-bis-(dimetilamido)-fosfinil-3-fenil-1,2,4-  
triazol (TRIAMIPHOS)  
N-metil-5-(0,0-dimetil ti ofosforil)-3-tiavaleramida  
(VAMIDOTHION)
- 25. 0,0-dietil-0- $\sqrt{2}$ -dimetilamino-4-metilpirimidil-(6) $\sqrt{7}$ -  
ti ofosfato (DIOCTHYL)  
0,0-dime til-S-(metil carbamoi lmetil)-ti ofosfato  
(CMETHOAT)  
0-etil-0-(8-quinolil)-fenil ti ofosfonato

409690



(OXINOTHIOPHOS)

- 0-metil-S-metil-amidoti ofosfato  
(MONITOR)
- 0-metil-O-(2,5-dicloro-4-bromofenil)-benzoti ofosfonato  
5. (PHOSVEL)
- 0,0,0,0-tetrapropildi tiopirofosfato
- 3-(dimetoxifosfiniloxi)-N-metil-N-metoxi-cis-crotona-  
mida
- 0,0-dimetil-S-(N-etilcarbamoilmetil)-diti ofosfato  
10. (ETHOAT-METHYL)
- 0,0-dietil-S-(N-isopropilcarbamoilmetil)-diti ofosfato  
(PROTHOAT)
- S-N-(1-ciano-1-metiletil)-carbamoilmetil-dietilti ol-  
fosfato (CYANTHOAT)
- 15. S-(2-acetamidoetil)-0,0-dimetildi ti ofosfato  
triamida de ácido hexametilfosfórico  
(HEMPA)
- 0,0-dimetil-O-(2-cloro-4-nitrofenil)-ti ofosfato  
(DICAPTHON)
- 20. 0,0-dimetil-O-p-cianofenil-ti ofosfato  
(CYANOX)
- 0-etil-O-p-cianofenil-ti ofosfonato
- 0,0-dietil-O-2,4-diclorofenil-ti ofosfonato  
(DICHLOFENTHION)
- 25. 0,2,4-diclorofenil-O-metilisopropilamido-ti ofosfato
- 0,0-dietil-O-2,5-dicloro-4-bromofenil-ti ofosfato  
(BROMOPHOS-AETHYL)
- dimetil-p-(metiltio)-fenil-fosfato
- 0,0-dimetil-O-p-sulfamidofenil-ti ofosfato
- 0-p-(p-clorofenil)-azofenil-7-0,0-dimetil-ti ofosfato

409690

= 11 =



(AZOTHOAT)

O-etil-S-4-clorofenil-etil-di ti ofosfonato

O-isobutil-S-p-clorofenil-etil-di ti ofosfonato

O,O-dimetil-S-p-clorofenil-ti ofosfato

5. O,O-dimetil-S-(p-clorofeniltiometil)-di ti ofosfato

O,O-dietil-p-clorofenilmercaptometil-di ti ofosfato

(CARBOPHENOTHION)

O,O-dietil-S-p-clorofeniltiometil-ti ofosfato

O,O-dimetil-S-(carboetoxi-fenilmetil)-di ti ofosfato

10. (PHENTHOAT)

O,O-dietil-S-(carbofluoroetoxi-fenilmetil)-di ti ofos-  
fato

O,O-dimetil-S-(carboisopropoxi-fenilmetil)-di ti ofosfa-  
to

15. O,O-dietil-7-hidroxi-3,4-tetrametilen-cumarinil-ti ofos-  
fato (COUMITHOAT)

2-sulfuro de 2-metoxi-4-H-1,3,2-benzodioxafosforina

O,O-dietil-O-(5-fenil-3-isooxazolil)-ti ofosfato

2-(di etoxifosfinilimino)-4-metil-1,3-di ti olano

20. Óxido de tris-(2-metil-1-aciridinil)-fosfina

(METEPA)

S-(2-cloro-1-ftalimidoetil)-O,O-dietil-di ti ofosfato

N-hidroxinaftalimido-dietil-fosfato

dimetil-3,5,6-tricloro-2piridil-fosfato

25. O,O-dimetil-O-(3,5,6-tricloro-2-piridil)-ti ofosfato

S-2-(etilsulfonyl)-etil-dimetilti ol-fosfato

(DIOXYDEMETON-S-METHYL)

dietil-S-2-(etilsulfinil)-etil-di ti ofosfato

(OXYDISULFOTON)

anhídrido bis-O,O-dietilti ofosfórico

409690

= 12



(SULFOFEP)

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

(BUTONAT)

5. 0,0-dimetil-O-(2,2-dicloro-1-metoxi-vinil)-fosfato  
bis-(dimetilamido)-fluorofosfato

(DIMEFOX)

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

10. (FORMOCARBAM)

0,0-dietil-O-(2,2-dicloro-1-cloroetoxi vinil)-fosfato  
0,0-dimetil-O-(2,2-dicloro-1-cloroetoxi vinil)-fosfato  
O-etil-S,S-difenilditiofosfato  
O-etil-S-bencil-fenilditiofosfonato

15. 0,0-dietil-S-bencil-tiofosfato  
0,0-dimetil-S-(4-clorofeniltiometil)-ditiofosfato

(METHYLCARBOPHENOTHION)

0,0-dimetil-S-(etiltiometil)-ditiofosfato  
diisopropilaminofluorofosfato

20. (MIPAFox)

0,0-dimetil-S-(morfolinilcarbamoilmetil)-ditiofosfato

(MORPHOTHION)

bismetilamido-fenilfosfato  
0,0-dimetil-S-(bencensulfonil)-ditiofosfato

25. 0,0-dimetil-(S y O)-etilsulfoniletal-tiofosfato  
0,0-dietil-O-4-nitrofenilfosfato

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

30. (SCHRADAN)

409690



1972

- bis-(dimetoxiti ofosfinilsulfuro)-fenilmetano
- N,N,N',N'-tetrametildi amidofluorofosfato  
(DIMEFOX)
- 0-fenil-0-p-nitrofenil-metanti ofosfonato  
5. (COLEP)
- 0-metil-0-(2-cloro-4-terci butil-fenil)-N-metil amido-  
tiofosfato (NARLENE)
- 0-etil-0-(2,4-diclorofenil)-feniltiofosfonato
- 0,0-dietil-0-(4-metilmercapto-3,5-dimetilfenil)-tiofos-  
10. fato
- disulfuro de 4,4'-bis-(0,0-dimetiltiofosforiloxi)-  
difenilo
- 0,0-di-(beta-cloroetil)-0-(3-cloro-4-metil-cumarinil-  
7)-fosfato
- 15. S-(1-ftalimidoetil)-0,0-dietildi tiofosfato
- 0,0-dimetil-0-(3-cloro-4-dietilsulfamilfenil)-tiofos-  
fato
- 0-metil-0-(2-carboisopropoxifenil)-amidotiofosfato
- 5-(0,0-dimetilfosforil)-6-cloro-bi ciclo(3.2.0)-hepta-  
20. dieno-(1,5)
- 0-metil-0-(2-isopropoxi carbonil-1-metilvinil)-etilami-  
dotiofosfato

NITROFENOLES Y DERIVADOS

- 4,6-dinitro-6-metilfenol, sal sódica  
25. (DINITROCRESOL)
- dinitrobutilfenol, (sal 2,2',2"-trietanolamínica)
- 2-ciclohexil-4,6-dinitrofenol  
(DINEX)
- 2-(1-metilheptil)-4,6-dinitrofenil-crotonato  
30. (DINOGAP)

409690



2-secubutil-4,6-dinitrofenil-3-metil-butenato

(BINAPACRYL)

2-secubutil-4,6-dinitrofenil-ciclopropionato

2-secubutil-4,6-dinitrofenil-isopropil-carbonato

5. (DINOBTION)

DIVERSOS

piretina I

piretina II

3-alil-2-metil-4-oxo-2-ciclopenten-1-il-crisantemomato

10. (ALLETHRIN)

6-cloropiperonil-crisantemomato

(BARTHIN)

2,4-dimetilbencil-crisantemomato

(DIMETHRIN)

15. 2,3,4,5-tetrahidroftalimidometil-crisantemomato

sulfuro de 4-clorobenzil-4-clorofenilo

(CHORBENSID)

6-metil-2-oxo-1,3-ditio-4,5-bis-quinoxalina

(QUINOMETHIONAT)

20. monocarboxilato de (1)-3-(2-furfuril)-2-metil-4-oxoci-

clopent-2-enil-(1)-(cis + trans)-crisantemo

(FURETHRIN)

2-pivaloil-indan-1,3-diona

(PINDON)

25. N'-(4-cloro-2-metilfenil)-N,N-dimetilformamidina

(CHLORPHENAMIDIN)

sulfuro de 4-clorobencil-4-fluorofenilo

(FLUORBENSIDE)

5,6-dicloro-1-fenoxi-carbanil-2-trifluorometil-bencimi-

30. dazol (FENOZAFLOL)

409690



sulfonato de p-clorofenil-p-clorobenceno

(OVEX)

bencensulfonato de p-clorofenilo

(FENSON)

5. p-clorofenil-2,4,5-triclorofenilsulfona

(TETRADIFON)

sulfuro de p-clorofenil-2,4,5-triclorofenilo

(TETRASUL)

sulfuro de o-clorobencil-p-clorofenilo

10. (CHLORBEN SIDE)

2-tio-1,3-ditiolo-(5,6)-quinoxalina

(THIOCHINOX)

sulfuro de prop-2-inil-(4-tercibutilfenoxi)-ciclohexilo

(PROPARGIL)

15. FORMAMIDINAS

1-dimetil-2-(2'-metil-4'-clorofenil)-formamidina

(CHORPHENAMIDIN)

1-metil-2-(2'-metil-4'-clorofenil)-formamidina

1-metil-2-(2'-metil-4'-bromofenil)-formamidina

20. 1-metil-2-(2',4'-dimetilfenil)-formamidina

1-n-butil-1-metil-2-(2'-metil-4'-clorofenil)-formamidina

1-metil-1-(2'-metil-4'-cloranilino-metileno)

2-(2"-metil-4"-clorofenil)-formamidina

1-n-butil-2-(2'-metil-4'-clorofenil-imino)-pirrolidina

25. UREAS

N-2-metil-4-clorofenil-N',N'-dimetil-tiourea

CARBAMATOS

1-naftil-N-metilcarbamato

(CARBARYL)

30. 2-butinil-4-clorofenilcarbamato

409690



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

409690

= 17 =



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

409690



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



C. 1972

409690

- 2-cloro-5-tercibutil-fenil-N-metil-carbamato
- 4-(metil-propargilamino)-3,5-xilil-N-metil-carbamato
- 4-(metil-gamma-cloralilamino)-3,5-xilil-N-metil-carbamato
- N-(metil-beta-cloralilamino)-3,5-xilil-N-metil-carbamato
- 5. 1-(beta-etoxicarboniletil)-3-metil-5-pirazolil-N,N-dimetil-carbamato
- 3-metil-4-(dimetilamino-metilmercapto-metilenimino)-fenil-N-metilcarbamato
- clorhidrato de 1,3-bis-(carbamoiltio)-2-(N,N-dimetilamino)-propano
- 10. 5,5-dimetilhidrorresorcinoldimetilcarbamato
- 2-[etil-propargilamino]-fenil-N-metilcarbamato
- 2-[metil-propargilamino]-fenil-N-metilcarbamato
- 2-[dipropargilamino]-fenil-N-metilcarbamato
- 15. 4-[dipropargilamino]-3-tolil-N-metilcarbamato
- 4-[dipropargilamino]-3,5-xilil-N-metilcarbamato
- 2-[alil-isopropilamino]-fenil-N-metilcarbamato
- 3-[alil-isopropilamino]-fenil-N-metilcarbamato

HIDROCARBUROS CLORADOS

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

409690



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

5. Los compuestos de la fórmula I muestran junto a las propiedades arriba citadas asimismo una actividad frente a representantes de la división Thallophyta. Así, muestran algunos de estos compuestos acción bactericida y son activos contra hongos, en especial contra los hongos fitopatógenos que pertenecen a las clases siguientes:

- 10. Oomicetos,
- Cigomicetos,
- Ascomicetos,
- Basidiomicetos,
- Denteromicetos.

15. Los compuestos de la fórmula I muestran asimismo una acción fungitóxicas para los hongos que atacan las plantas del suelo. Además las nuevas materias activas son apropiadas asimismo para el tratamiento de semillas, frutos, túberculos, etc., con el fin de protegerlos de las infecciones micóticas. Los compuestos de la fórmula I son apropiados asimismo para combatir los nemátodos patógenos de las plantas.

25. Los compuestos de la fórmula I pueden emplearse solos o junto con vehículos apropiados y/o materias suplementarias apropiadas. Los vehículos apropiados y las materias suplementarias apropiadas pueden ser sólidos o líquidos y corresponden a las materias usuales en la técnica de las formulaciones, como, por ejemplo, mate-

409690

= 21 =



1972

rias naturales o regeneradas, disolventes, dispersantes, humectantes, fijadores, espesantes, aglomerantes y/o abonos.

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

- La preparación de agentes para este invento se realiza de manera ya conocida, por mezcla y molienda íntimas de las materias activas de la fórmula I con materias de vehículo apropiadas, eventualmente con adición de dispersantes o disolventes que sean inertes respecto a las materias activas. Estas pueden hallarse y aplicarse en las formas de elaboración siguientes :

20. - preparaciones sólidas : agentes de espolvoreo,  
agentes de esparcimiento,  
granulados,  
granulados de envoltura,  
granulados de impregnación  
y granulados homogéneos;
25. - preparaciones líquidas :
- a) concentrados de materia activa dispersables en agua: polvo para aspersiones (polvos humectables),  
pastas y emulsiones;



## b) soluciones.

- Para la composición de preparaciones sólidas (agentes de espolvoreo, agentes de esparcimiento, etc.) se mezclan las materias activas con materias de vehículo -
5. lo inertes. En calidad de materias de vehículo entran en cuenta, por ejemplo, el caolín, el talco, el bol, el loes, la creta, la piedra caliza, la calcita, el ataclay, la dolomita, la tierra fósil, el ácido silícico precipi -
10. tado, los silicatos alcalinotérreos, los silicatos de aluminio sódicos y potásicos (feldespatos y mica), los sulfatos de calcio y de magnesio, el óxido de magnesio, materias sintéticas molidas, abonos (como el sulfato amónico, el fosfato amónico, el nitrato amónico y la urea), productos vegetales molidos (como harina de ce -
15. reales, harina de corteza de árbol, aserrín de madera y harina de cáscara de nuez), polvo de celulosa, residuos de las extracciones de vegetales, carbón activo, etc., separadamente o en mezclas entre sí.

- Los granulados pueden prepararse muy senciliamente disolviendo una materia activa de la fórmula I en un disolvente orgánico, aplicando la solución así obtenida a un mineral granulado (por ejemplo, atapulgita,  $\text{SiO}_2$ , granicalcio, bentonita, etc.) y evaporando luego el disolvente orgánico.
- 20.

- También pueden prepararse granulados de polímeros, para lo cual se mezclan las materias activas de la fórmula I con compuestos polimerizables (urea/formaldehido, diciandiamida/formaldehido, melamina/formaldehido u otros) y a continuación se efectua una polimeriza -
- 25.

409690

= 23 =



6 DIC. 1972

- ción conservadora, que deja intactas las sustancias ac -  
tivas y en la que, durante la formación del gel todavía,  
se realiza la granulación. Más favorable es impregnar  
con las materias activas, en forma, por ejemplo, de sus  
5. soluciones (en un disolvente de punto de ebullición ba -  
jo), granulados listos de polímeros porosos (urea/for -  
maldehído, poliacrilonitrilo, poliéster u otros), de su -  
perficie determinada y relación favorable y determinable  
previamente de adsorción/desorción, y expulsar luego el  
10. disolvente. Tales granulados de polímeros pueden tam -  
bien esparcirse en forma de microgranulados (preferen -  
temente con peso específico aparente de 300 g a 600 g  
por litro) por medio de espolvoreadores. El espolvoreo  
sobre zonas extensas de cultivo de plantas útiles puede  
15. realizarse con ayuda de aviones.

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

- A estas mezclas pueden agregarse además su -  
20. plementos estabilizadores de la materia activa y/o mate -  
rias no iónicas, anionactivas y cationactivas, que mejo -  
ren, por ejemplo, la adherencia de las materias activas  
a las plantas y a las partes de los vegetales (fijadores  
y adhesivos) y/o aseguren mejor humectabilidad (humectan -  
25. tes) y mejor dispersabilidad (dispersantes).

Entran en cuenta, por ejemplo, las materias  
siguientes: mezcla de oleína y cal; derivados de la ce -  
lulosa (metilcelulosa, carboximetilcelulosa, etc.); éte -  
res hidroxietilenglicólicos de mono- y di-alcuifenoles  
con 5 a 15 radicales de óxido de etileno por molécula y



- 8 o 9 átomos de carbono en el radical alquílico, ácido ligninsulfónico y sus sales alcalinas y alcalinotérreas; éteres polietilenglicólicos ("carbowaxes"); éteres poliglicólicos de alcohol graso con 5 a 20 radicales de óxido de etileno por molécula y 8 a 18 átomos de carbono en la parte de alcohol graso; productos de condensación de óxido de etileno con óxido de propileno; polivinilpirrolidonas; alcoholes polivinílicos; productos de condensación de urea/formaldehído; y productos de látex.
- 5.
10. Los concentrados de materia activa dispersables en agua, o sea los polvos de aspersiones (polvos humectables), las pastas y los concentrados de emulsión, constituyen agentes que pueden diluirse con agua hasta cualquier concentración que se desee. Constan
15. de materia activa, materia de vehículo, eventuales aditivos que estabilicen la materia activa, sustancias tensioactivas y agentes antiespumantes y eventualmente disolventes.
20. Los polvos para aspersiones (polvos humectables) y las pastas se obtienen mezclando y moliendo hasta homogeneidad las materias activas con agentes dispersantes y materias de vehículo pulverulentas, en dispositivos apropiados. En calidad de materias de vehículo entran en cuenta, por ejemplo, las que se han mencionado
25. antes para las preparaciones sólidas. En muchos casos es ventajoso emplear mezclas de diversas materias de vehículo. En calidad de dispersantes pueden emplearse, por ejemplo: productos de condensación de naftalina sulfonada y derivados de naftalina sulfonada con formaldehído.

409690



18 DIC. 1972

- do; productos de condensación de la naftalina o de los ácidos naftalinsulfónicos con fenol y formaldehído; sales alcalinas, amónicas y alcalinotérreas del ácido ligninsulfónico; sulfonatos de alquilarilo; sales alcalinas y alcalinotérreas del ácido dibutilnaftalinsulfónico; sulfatos de alcohol graso, como las sales de hexadecanoles, heptadecanoles y octadecanoles sulfatados y las sales de éteres glicólicos sulfatados de alcohol graso, la sal sódica de la oleilmetiltaurida; los acetilenglicoles diterciarios, el cloruro de dialquildilaurilamonio y las sales alcalinas y alcalinotérreas de ácido graso.

En calidad de agentes antiespumantes entran en consideración, por ejemplo los aceites de silicona.

- Las materias activas se mezclan, muelen, criban y homogeneizan con los suplementos reseñados antes de manera que en los polvos para aspersiones la porción sólida no rebase de un tamaño granular de 0,02 a 0,04 mm y, en las pastas, de 0,03 mm. Para preparar concentrados de emulsión y pastas se emplean agentes dispersantes como los que se han señalado en los párrafos anteriores, disolventes orgánicos y agua. En calidad de disolventes están indicados, por ejemplo, los alcoholes, el benceno, los xilenos, el tolueno, el sulfóxido de dimetilo y las fracciones de aceite mineral que hierven en el intervalo de 120° a 350° C. Los disolventes deben ser prácticamente inodoros e inertes respecto a las materias activas.

Los agentes de este invento pueden aplicarse además en forma de soluciones. Para ello se disuel-

409690

= 26 =



- ve la materia activa, o varias de las materias activas, de la fórmula general I en disolventes orgánicos apropiados, mezclas de disolventes o agua. En concepto de disolventes orgánicos pueden emplearse, solos o en mezcla entre sí, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, sus derivados clorados, alquilnaftalinas o aceites minerales.
- 5.

- El contenido de materia activa en los agentes que se han descrito antes se halla entre 0,1 y 95 %; pero cabe señalar que en la aplicación desde aviones o por medio de otros dispositivos de aplicación adecuados pueden utilizarse concentraciones hasta el 99,5% o incluso la materia activa pura.
- 10.

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

15. Agentes de espolvoreo:

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

- 20.
- a) 5 partes de materia activa y 95 partes de talco;
  - b) 2 partes de materia activa, 1 parte de ácido silícico muy disperso y 97 partes de talco.

25. Se mezclan las materias activas con las materias de vehículo y se muele.

Granulado:

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

- 5 partes de materia activa,
- 0,25 partes de epiclorohidrina,

409690

= 27 =



0,25 partes de éter cetil-poliglicólico,  
3,50 partes de polietilenglicol y  
91 partes de caolín (tamaño granular :  
0,3 a 0,8 mm).

5. Se mezcla la substancia activa con la epi -  
clorohidrina, se disuelve la mezcla con 6 partes de ace -  
tona y luego se añaden el polietilenglicol y el éter ce -  
til-poliglicólico. La solución así obtenida se rocía so -  
bre el caolín y a continuación se evapora la acetona en  
10. vacío.

Polvos para aspersiones:

Para la preparación de

- a) un polvo para aspersiones al 40%,  
b) y c) un polvo para aspersiones al 25% y  
15. d) un polvo para aspersiones al 10%,  
se emplean los ingredientes siguientes :
- a) 40 partes de materia activa,  
5 partes de sal sódica del ácido ligninsulfónico,  
1 parte de sal sódica del ácido dibutilnaftalin-  
20. sulfónico y  
54 partes de ácido silícico;
- b) 25 partes de materia activa,  
4,5 partes de ligninsulfonato cálcico,  
1,9 partes de una mezcla de 1:1 de creta de  
25. Champagne e hidroxietilcelulosa,  
1,5 partes de dibutil-naftalin-sulfonato  
sódico,  
19,5 partes de ácido silícico,

409690

= 28 =



16 DIC

- 19,5 partes de creta de Champagne y  
28,1 partes de caolín;
- c) 25 partes de materia activa,  
2,5 partes de isoocetilfenoxi-polioxi-etilen-  
5. etanol,  
1,7 partes de una mezcla 1:1 de creta de  
Champagne e hidroxietilcelulosa,  
8,3 partes de silicato sódico de aluminio,  
16,5 partes de kieselgur y
10. 46 partes de caolín;
- d) 10 partes de materia activa,  
3 partes de una mezcla de sales sódicas de  
sulfatos de alcohol graso saturado,  
5 partes de condensado de ácido naftalinsul -  
15. fónico y formaldehído y  
82 partes de caolín.

Se mezclan íntimamente las materias activas con las materias suplementarias en mezcladoras apropiadas y se muele la mezcla en molinos y laminadoras a propósito. Se obtienen así polvos para aspersiones que pueden diluirse con agua para formar suspensiones de cualquier concentración que se desee.

20.

Concentrados emulgibles:

**Para preparar**

25. a) un concentrado emulgible al 10% y  
b) un concentrado emulgible al 25%,  
se emplean las materias siguientes :
- a) 10 partes de materia activa,  
3,4 partes de aceite vegetal epoxidado,  
13,4 partes de un emulgente de combinación cons -

409690



tituido por éter poliglicólico de alcohol  
graso y sal cálcica de sulfonato de alquil-  
arilo,

- 40 partes de dimetilformamida y
- 5. 43,2 partes de xileno;
- b) 25 partes de materia activa,
- 2,5 partes de aceite vegetal epoxidado,
- 10 partes de una mezcla de sulfonato de alquil -  
arilo y éter poliglicólico de alcohol graso,
- 10. 5 partes de dimetilformamida y
- 57,5 partes de xileno.

De estos concentrados pueden prepararse, por  
dilución con agua, emulsiones de cualquier concentración  
que se desee.

15. Agentes para rociadura :

Para preparar un agente de rociadura al 5%  
se emplean los ingredientes siguientes :

- 5 partes de materia activa,
- 1 parte de epiclorohidrina y
- 20. 94 partes de bencina (de intervalo de ebulli -  
ción 160 a 190º C).

EJEMPLO 1




a) N,N-dimetil-N'-O,O-dimetil-tiofosfonil-formamidina

25. Una mezcla de 14,1 g de éster O,O-dimetílico de  
ácido tiofosfórico y 13 g de dimetilacetal de dimetilforma-  
mida se calienta durante 1 hora a 50-60ºC. Luego se desti-  
la a 15-20 torr el metanol originado así como el exceso  
de acetal y se obtiene 19,5 g del compuesto de la fór-  
mula



409690

16 Dic 1953

	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	X	Y	Datos físicos
5.	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	O	S	
	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> - 	S	O	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> = 1,5278
	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> - 	S	O	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> = 1,5252
	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> - 	S	O	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> = 1,5409
	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	O	S	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> = 1,5149
10.	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -		O	S	
	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -		S	O	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> = 1,5341
15.	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	O	O	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,4757
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	(n)C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	O	S	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5085
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	O	S	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> = 1,5138
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	O	S	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> = 1,5247
	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -		O	S	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5445
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	(n)C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -		O	S	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> = 1,5225
	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -		O	O	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,4971
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	S	O	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> = 1,5275
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	O	S	
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	(n)C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O	S	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> = 1,5002
20.	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O	S	
	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O	O	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> = 1,4649
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -		O	S	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> = 1,5269
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	O	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> = 1,4989
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	S	O	
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -		S	O	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> = 1,5143
	CH <sub>3</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	O	S	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> = 1,5384
	CH <sub>3</sub> O	(n)C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	O	S	
	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	O	S	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> = 1,5379

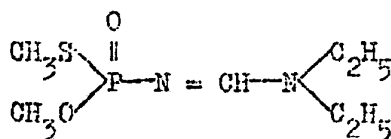
409690

= 32 =



16 DEC. 1977

	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	X	Y	Datos físicos
	CH <sub>3</sub> O	CH≡C-CH <sub>2</sub> -	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	O	S	
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -		O	S	
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	(n)C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -		O	S	
5.	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -	H	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -		O	S	
	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	S	O	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> = 1,5187
	CH <sub>3</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	O	S	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> = 1,5229
	CH <sub>3</sub> O	(n)C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	O	S	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> = 1,5221
	CH <sub>3</sub> O	CH≡C-CH <sub>2</sub> -	H	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	O	S	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> = 1,5438
10.	CH <sub>3</sub> O	CH≡C-CH <sub>2</sub> -	H	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	O	S	
	CH <sub>3</sub> O	(n)C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	O	S	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> = 1,5191
	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -		S	O	p.f. = 35°C
	CH <sub>3</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -		O	S	
15.	CH <sub>3</sub> O	(n)C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -		O	S	
	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -	H	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -		O	S	
	CH <sub>3</sub> O	CH≡C-CH <sub>2</sub> -	H	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -		O	S	
	CH <sub>3</sub> O	(n)C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	H	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -		O	S	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> = 1,5406
20.	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	(n)C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	S	S	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> = 1,5488
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	O	S	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> = 1,5288
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	S	O	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> = 1,5262
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	O	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> = 1,5018
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O	S	
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	S	S	



409690

= 33 =



EJEMPLO 2.

A) Acción insecticida por ingestión

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

Una vez seca la empuñadura, se poblaron las plantas de algodón con larvas de *Spodoptera littoralis* y *Heliothis virescens* (L<sub>3</sub>). La prueba se efectuó a 24° C y con 60% de humedad relativa del aire.

10. Los compuestos según el Ejemplo 1 mostraron en esta prueba acción insecticida por ingestión contra larvas de *Spodoptera* y *Heliothis*.

B) Acción insecticida sistémica.

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

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

25.

EJEMPLO 3.

Acción contra *Chilo suppressalis*

30. En macetas de plástico que tenían 17 cm de diámetro superior se plantaron cada vez 6 plantas de arroz de la especie Caloro, que se cultivaron hasta

409690



alcanzar 60 cm aproximadamente de altura. La infestación con larvas de *Chilo suppressalis* ( $L_1$  : 3 a 4 mm de longitud) se efectuó dos días después de la aplicación de la materia activa en forma de granulado (cantidad de empleo: 8 kg de substancia activa por hectárea) en el agua de arrozal. La evaluación de la acción insecticida se realizó 10 días después de aplicar el granulado.

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

EJEMPLO 4.-

Acción contra las garrapatas

A) Rhipicephalus bursa

Se depositaron cada vez en un tubito de vidrio cinco garrapatas adultas o respectivamente 50 larvas de garrapata y se las sumergió por 1 a 2 minutos en 2 cc de una emulsión acuosa de una serie de dilución con 100, 10, 1 y 0,1 ppm de substancia de ensayo cada vez. Luego se tapó el tubito con una torunda de algodón normalizada y se le puso cabeza abajo, para que la emulsión de materia activa fuera absorbida por la guata.

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

B) Boophilus microplus (larvas)

Con una serie de dilución análoga a la de la prueba A, se realizaron ensayos con 20 larvas cada vez sensibles u OP-resistentes. (La resistencia se refiere a la tolerancia de la diazinona).

Los compuestos según el Ejemplo 1 resultaron

409690



DIC. 1972

eficaces en estas pruebas contra los adultos y las larvas de *Rhipicephalus bursa* y las larvas sensibles u OP-resistentes de *Boophilus microplus*.

EJEMPLO 5.-

5. Acción acaricida

Doce horas antes de la prueba de la acción acaricida, se cubrieron con un trozo de hoja infestada, procedente de una cría en masa de *Tetranychus urticae*, unas plantas de habichuela enana (*Phaseolus vulgaris*),

10. Los estadios móviles transplantados se pulverizaron con los preparados de ensayo emulsionados, valiéndose de un pulverizador de cromatografía, de modo que no se llegara al chorreo del caldo de aspersion. Al cabo de 2 a 7 dias se evaluaron bajo el binocular los individuos

15. vivos y muertos de larvas, adultos y huevos y se expresó el resultado en tanto por ciento. Durante el "tiempo de permanencia" las plantas tratadas se mantuvieron a 25°C en cabinas de invernadero.

20. Los compuestos según el Ejemplo 1 resultaron eficaces en esta prueba contra los adultos, las larvas y los huevos del *Tetranychus urticae*.

EJEMPLO 6.

Acción contra los nemátodos del terreno

25. Para comprobar la acción contra los nemátodos del terreno, se añadieron las materias activas, en la concentración indicada en cada caso, a tierra infestada por nemátodos de agallas radiculares (*Meloidogyne arenaria*) y se mezcló íntimamente. En la tierra así preparada, en una serie de ensayos, se plantaron inmediatamente después plántones de tomate y, en otra serie

30.

409690

= 36 = 409690



de ensayos, se sembraron al cabo de 8 días de espera semillas de tomate.

5. Para juzgar la acción nematocida, al cabo de 28 días de la plantación o respectivamente de la siembra se recontaron las agallas existentes en las raíces.

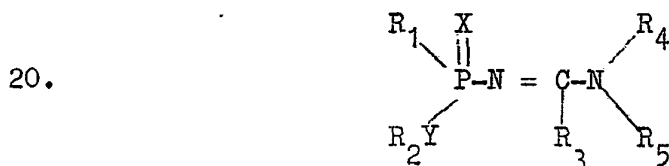
Las materias activas según el Ejemplo 1 mostraron en esta prueba buena acción contra *Meloidogyne arenaria*.

= .. =

10. N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza núm. 18.553/71 del 17.12.71.

15. 1. Procedimiento para la preparación de N-fosfinil- y tiofosfinil-amidinas, de actividad antiparasitaria de la fórmula



en la que

25.  $R_1$  significa alquilo de  $C_1-C_4$ , alquiltio de  $C_1-C_4$  o alcoxilo de  $C_1-C_4$ ,  
 $R_2$  significa alquilo de  $C_1-C_4$ , propenilo o propinilo,  
 $R_3$  significa hidrógeno, metilo o etilo,  
 $R_4$  significa alquilo de  $C_1-C_6$ , alquenilo de  $C_2-C_6$ ,

409690

= 37 =

409690



(cicloalquil)metilo, furfurilo o tetrahidrofurfurilo,

$R_5$  significa alquilo de  $C_1-C_6$  o alquenilo de  $C_2-C_6$ ,

X significa oxígeno e

5. Y significa oxígeno ó azufre

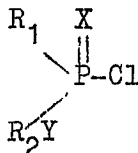
ó X significa azufre e

Y significa oxígeno

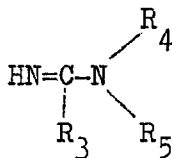
10.  $R_4$  y  $R_5$  son el átomo de nitrógeno, al que están enlazados, forman el anillo morfolínico, piperidínico, metilpiperidínico, pirrolidínico o heximetilenimínico o

$R_3$  con  $R_4$  o  $R_5$  forman un anillo pentagonal o hexagonal, en donde el grupo  $R_4$  o  $R_5$  que no participa en la formación del anillo representa metilo o etilo,

15. caracterizado porque se hace reaccionar un compuesto de la fórmula



20. con un compuesto de la fórmula



25. en las que  $R_1$  a  $R_5$ , X e Y tienen la significación indicada anteriormente.

2. Procedimiento para la preparación de

409690

= 38 =

409690

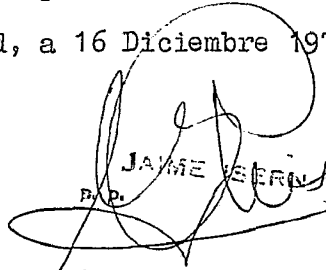


N-fosfinil- y tiofosfinil-amidinas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 38 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 16 Diciembre 1972

p.a.

  
P. P. JAYME VERN  
Firmado: JOSE L. MORA

//