

409946

Case 5-7930/1+2/=

409946



F.c. 16-9-75

int. Cl. 2: C07D

P A T E N T E  
D E

I N V E N C I O N

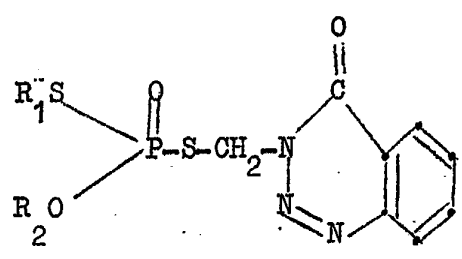
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES ORGANICOS DE FOSFORO DE BENZOTRIACINONILMETILO", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a ésteres orgánicos de fósforo de benzotriacinonilmetilo, al procedimiento para su preparación y a su empleo para combatir a los parásitos.

Los ésteres orgánicos de fósforo de benzotriacinonilmetilo tienen la fórmula

10.



(I)

409946



en la que

R<sub>1</sub> significa alcoxilo de C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>  
ó alquiltio de C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y

R<sub>2</sub> significa alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>.

5. Los grupos de alcoxialquilo, alquiltioalquilo y alquilo que pueden entrar en consideración para R<sub>1</sub> o R<sub>2</sub> pueden ser ramificados o de cadena rectilínea. Ejemplos de tales grupos son, entre otros: metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, i-butilo, secubutilo, tercibutilo, n-pentilo, metoximetilo, etoximetilo, metoxietilo, etoxietilo, metiltiométilo, metiltioetilo, etiltiométilo, etiltioetilo.

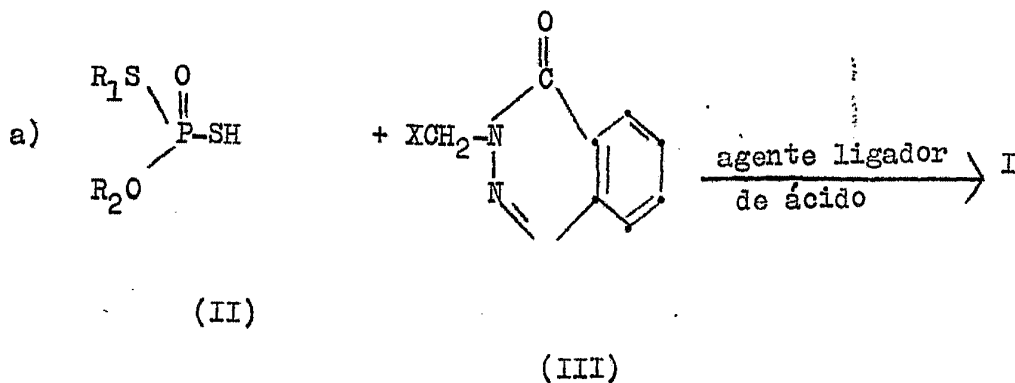
A causa de su acción son ventajosos los compuestos de la fórmula I, en los que

15. R<sub>1</sub> significa metoxietilo, etoxietilo o etiltioetilo y

R<sub>2</sub> significa metilo o etilo.

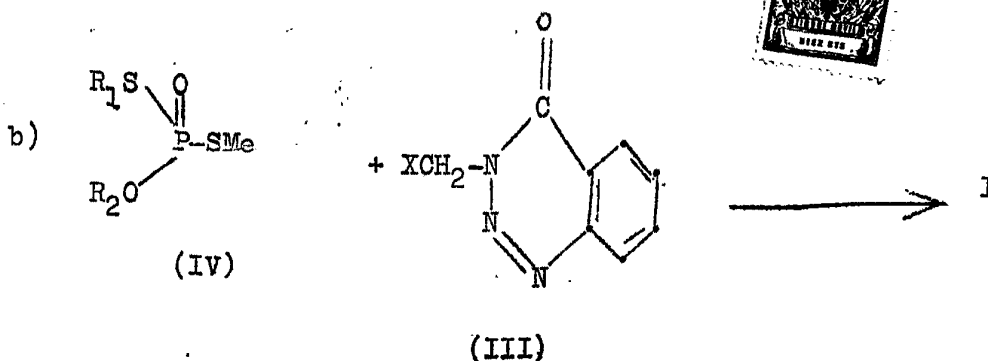
Los compuestos de la fórmula I pueden prepararse según métodos de por sí conocidos según lo que sigue:

20.



25.

409946



5.

En la fórmula II a IV  $R_1$  y  $R_2$  tienen la significación indicada para la fórmula I, X representa cloro o bromo y Me representa un metal alcalino, en especial sodio o potasio, amonio o alquilamonio de  $C_1-C_5$ :

10.

Como agentes ligadores de ácido pueden entrar en consideración: aminas terciarias, por ejemplo trialquilaminas piridina, dialquilanilinas; bases inorgánicas, como hidruros, hidróxidos; carbonatos y bicarbonatos de metales alcalino y alcalino-terreos. En las reacciones a veces no es necesario utilizar catalizadores, como por ejemplo cobre o cloruro de cobre. Los procedimientos a) y b) pueden realizarse a presión normal, a una temperatura de 0 a 120°C y en disolventes o diluentes.

15.

20.

Como disolventes o diluentes son apropiados por ejemplo los éteres y los compuestos etéreos, como el éter dietílico, el éter dipropílico, el dioxano, el tetrahidrofurano; las amidas, como las amidas de ácido carboxílico N,N-dialquiladas; los hidrocarburos alifáticos, aromáticos, así como halogenados, en especial el benceno, el tolueno, los xilenos, el cloroformo, el clo-

25.

409946



robenceno; los nitrilos, como el acetonitrilo; SMSO; los alcoholes, como el etanol y las cetonas, como la acetona, la etilmetilcetona así como el agua.

5. Las materias de partida de las fórmula II, III y IV son conocidas y pueden prepararse análogamente a los métodos descritos en la literatura.

10. La acción insecticida de los compuestos análogos está patente en la literatura, pero en comparación compuestos de la fórmula I muestran una acción significativamente más fuerte y mas duradera en forma sorprendente frente a todos los estadios de desarrollo, como huevos, larvas, ninfas, crisálidas y adultos de insectos, como por ejemplo insectos de las familias:

- |     |                 |                 |                |
|-----|-----------------|-----------------|----------------|
| 15. | Acrididae,      | Diaspididae,    | Noctuidae,     |
|     | Blattidae,      | Pseudococcidae, | Lymantriidae,  |
|     | Gryllidae,      | Chrysomelidae,  | Pyralidae,     |
|     | Gryllotalpidae, | Coccinellidae,  | Galleriidae,   |
|     | Tettiginiidae,  | Bruchidae,      | Culicidae,     |
|     | Cimicidae,      | Scarabeidae,    | Tipulidae,     |
| 20. | Phyrrhocoridae, | Dermestidae,    | Stomoxidae,    |
|     | Reduviidae,     | Tenebrionidae,  | Muscidae,      |
|     | Aphididae,      | Cyrculionidae,  | Calliphoridae, |
|     | Delphacidae,    | Tineidae,       | Trypetidae,    |
|     |                 |                 | Pulicae.       |

25. Los compuestos de la fórmula I presentan asimismo acción contra huevos, larvas y adultos de representantes del orden acarina, como ácaros, arañas, garrapatas, por ejemplo de las familias: Ixodidae, Argasidae, Tetranychidae y Demanyssidae.

409946 = 5 =



1978

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)

dimetil-(2,2,2-tricloro-1-hidroxi-etil)-fosfonato

10. (TRICHLORFON)

1,2-dibromo-2,2-dicloroetil-dimetil-fosfato

(NALED)

2,2-diclorovinil-dimetil-fosfato

(DICHLORPHOS)

15. 2-metoxycarbamil-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-ditiofosfito

(PHORATE)

0,0-dietil-S-2-(etiltio)-etil-ditiofosfato

30. (DISULFOTON)

409946

= 7 =

220



- 0,0-dimetil-S-2-(etilsulfinil)-etil-tiofosfato  
(OXYDEMETONMETHYL)
- 0,0-dimetil-S-(1,2-dicarbostixietil)-ditiofosfato  
(MALATHION)
5. 0,0,0,0-tetraetil-S,S'-metilen-bis-ditiofosfato  
(ETHION)+
- 0-etil-S,S-dipropil-ditiofosfato
- 0,0-dimetil-S-(N-metil-N-formilcarbamoilmetil)-ditio-  
fosfato (FORMOTHION)
10. 0,0-dimetil-S-(N-metilcarbamoilmetil)-ditiofosfato  
(DIMETHOAT)
- 0,0-dimetil-O-p-nitrofenil-tiofosfato  
(PARATHION-METHYL)
- 0,0-dietil-O-p-nitrofenil-tiofosfato  
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-triclorofeniletil-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-metilamidofos-  
fato (CRUFOMAT)
30. 0,0-dimetil-O-(3-metil-4-metilmercaptofenil)-tiofos-

409946

= 8 =



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



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

409946

= 10 =

22



- (OXINOTHIOPHOS)
- 0-metil-S-metil-amidotiofosfato  
(MONITOR)
- 0-metil-O-(2,5-dicloro-4-bromofenil)-benzotiofosfonato  
(PHOSVEL)
5. 0,0,0,0-tetrapropilditiopirofosfato  
3-(dimetoxifosfiniloxi)-N-metil-N-metoxi-cis-crotona-  
mida  
0,0-dimetil-S-(N-etilcarbamoilmetil)-ditiofosfato  
(ETHOAT-METHYL)
10. 0,0-dietil-S-(N-isopropilcarbamoilmetil)-ditiofosfato  
(PROTHOAT)  
S-N-(1-ciano-1-metiletil)-carbamoilmetil-dietiltiol-  
fosfato (CYANTHOAT)
15. S-(2-acetamidoetil)-O,0-dimetilditiofosfato  
triamida de ácido hexametilfosfórico  
(HEMPA)  
0,0-dimetil-O-(2-cloro-4-nitrofenil)-tiofosfato  
(DICAPTHON)
20. 0,0-dimetil-O-p-cianofenil-tiofosfato  
(CYANOX)  
0-etil-O-p-cianofenil-tiofosfonato  
0,0-dietil-O-2,4-diclorofenil-tiofosfonato  
(DICHLORFENTHION)
25. 0,2,4-diclorofenil-O-metilisopropilamido-tiofosfato  
0,0-dietil-O-2,5-dicloro-4-bromofenil-tiofosfato  
(BROMOPHOS-AETHYL)  
dimetil-p-(metiltio)-fenil-fosfato  
0,0-dimetil-O-p-sulfamidofenil-tiofosfato
30. 0-[p-(p-clorofenil)-azofenil]-0,0-dimetil-tiofosfato



## (AZOTHIOAT)

O-etil-S-4-clorofenil-etil-ditiofosfonato

O-isobutil-S-p-clorofenil-etil-ditiofosfonato

O,0-dimetil-S-p-clorofenil-tiofosfato

5. O,0-dimetil-S-(p-clorofeniltiometil)-ditiofosfato

O,0-dietil-p-clorofenilmercaptometil-ditiofosfato

## (CARBOPHENOTHION)

O,0-dietil-S-p-clorofeniltiometil-tiofosfato

O,0-dimetil-S-(carboetoxi-fenilmetil)-ditiofosfato

10. (PHENTHOAT)

O,0-dietil-S-(carbofluoroetoxi-fenilmetil)-ditiofosfato

O,0-dimetil-S-(carboisopropoxi-fenilmetil)-ditiofosfato

15. O,0-dietil-7-hidroxi-3,4-tetrametilen-cumarinil-tiofosfato (COUMITHOAT)

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

O,0-dietil-O-(5-fenil-3-isooxazolil)-tiofosfato

2-(dietoxifosfinilimino)-4-metil-1,3-ditiolano

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

S-(2-cloro-1-ftalimidoetil)-O,0-dietil-ditiofosfato

N-hidroxinaftalimido-dietil-fosfato

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

25. O,0-dimetil-O-(3,5,6-tricloro-2-piridil)-tiofosfato

S-2-(etilsulfonil)-etil-dimetiltiol-fosfato

## (DIOXYDEMETON-S-METHYL)

dietil-S-2-(etilsulfinil)-etil-ditiofosfato

## (OXYDISULFOTON)

30. anhídrido bis-O,0-dietiltiofosfórico

409946

= 12 =



(SULFOTEP)

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

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

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

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

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

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

20. (MIPAFOX)  
O,O-dimetil-S-(morfolinilcarbamoilmetil)-ditiofosfato  
(MORFHOTHION)

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

25. O,O-dimetil-(S y O)-etilsulfiniletil-tiofosfato  
O,O-dietil-O-4-nitrofenilfosfato  
disulfuro de trietoxi-isopropoxi-bis-(tiofosfinilo)  
2-óxido de 2-metoxi-4H-1,3,2-benzodioxafosforina  
octametilpirofosforamida

30. (SCHRADAN)

409946

= 13 =

221



- bis-(dimetoxitiofosfinilsulfuro)-fenilmetano  
N,N,N',N'-tetrametildiamidofluorofosfato  
(DIMEFOX)
5. O-fenil-O-p-nitrofenil-metantiofosfonato  
(COLEP)
- O-metil-O-(2-cloro-4-tercibutil-fenil)-N-metilamido-  
tiofosfato (NARLENE)
- O-etil-O-(2,4-diclorofenil)-feniltiofosfonato
10. O,0-dietil-O-(4-metilmercapto-3,5-dimetilfenil)-tiofos-  
fato  
disulfuro de 4,4'-bis-(0,0-dimetiltiofosforiloxi)-  
difenilo  
O,0-di-(beta-cloroetil)-O-(3-cloro-4-metil-cumarinil-  
7)-fosfato
15. S-(1-ftalimidoetil)-O,0-dietilditiofosfato  
O,0-dimetil-O-(3-cloro-4-dietilsulfamilfenil)-tiofos-  
fato  
O-metil-O-(2-carboisopropoxifenil)-amidotiofosfato
20. 5-(0,0-dimetilfosforil)-6-cloro-biciclo(3.2.0)-hepta-  
dieno-(1,5)  
O-metil-O-(2-isopropoxycarbonil-1-metilvinil)-etilami-  
dotiofosfato

NITROFENOLES Y DERIVADOS

- 4,6-dinitro-6-metilfenol, sal sódica  
25. (DINITROCRE SOL)  
dinitrobutilfenol, (sal 2,2',2"-trietanolamínica)  
2-ciclohexil-4,6-dinitrofenol  
(DINEK)  
2-(1-metilheptil)-4,6-dinitrofenil-crotonato
30. (DINOCAP)

409946 = 14 =

220



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

2-secubutil-4,6-dinitrofenil-ciclopropionato

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

DIVERSOS

piretrina I

piretrina 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-clorobencil-4-clorofenilo  
(CHORBENSID)

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

(QUINOMETHIONAT)

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

2-pivaloil-indan-1,3-diona

(PINDON)

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

sulfuro de 4-clorobencil-4-fluorofenilo

(FIJORBENSIDE)

30. 5,6-dicloro-1-fenoxicarbanil-2-trifluorometil-bencimi-  
dazol (FENOZAFLOL)



409946

- sulfonato de p-clorofenil-p-clorobenceno  
(OVEX)
- bencensulfonato de p-clorofenilo  
(FENSON)
5. p-clorofenil-2,4,5-triclorofenilsulfona  
(TETRADIFON)
- sulfuro de p-clorofenil-2,4,5-triclorofenilo  
(TETRASUL)
- sulfuro de o-clorobencil-p-clorofenilo  
10. (CHLORBENSIDE)
- 2-tio-1,3-ditiolo-(5,6)-quinoxalina  
(THIOCHINOX)
- sulfito de prop-2-inil-(4-tercibutilferoxi)-ciclohexilo  
(PROPARGIL)
15. FORMAMIDINAS
- 1-dimetil-2-(2'-metil-4'-clorofenil)-formamidina  
(CHLORPHENAMIDIN)
- 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-inino)-pirrolidina
25. UREAS
- N-2-metil-4-clorofenil-N',N'-dimetil-tiourea
- CARBAMATOS
- 1-naftil-N-metilcarbamato  
(CARBARYL)
30. 2-butilnil-4-clorofenilcarbamato

409946

= 16 =

22



- 4-dimetilamino-3,5-xilil-N-metilcarbamato  
4-dimetilamino-3-tolil-N-metilcarbamato  
(AMINOCARB)
5. 4-metiltio-3,5-xilil-N-metilcarbamato  
(METHIOCARB)
- 3,4,5-trimetilfenil-N-metilcarbamato  
2-clorofenil-N-metilcarbamato  
(CPMC)
10. 5-cloro-6-oxo-2-norbonan-carbonitril-O-(metilcarbamoil)-  
-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-quinaldil-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)



- 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)

409946

18 -

22



- 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-0-metilcarbamil-formoxima  
1-(2'-cianoetiltio)-0-metilcarbamil-acetaldoxima  
1-metiltio-0-carbamil-acetaldoxima  
0-(3-secubutilfenil)-N-feniltio-N-metilcarbamato  
2;5-dimetil-1,3-ditiolan-2-(0-metilcarbamil)-aldoxima
10. 0,2-difenil-N-metilcarbamato  
2-(N-metilcarbamil-oximino)-3-cloro-biciclo[2.2.1]heptano  
2-(N-metilcarbamil-oximino)-biciclo[2.2.1]heptano  
3-isopropilfenil-N-metil-N-cloroacetil-carbamato  
3-isopropilfenil-N-metil-N-metiltiometil-carbamato
15. 0-(2,2-dimetil-4-cloro-2,3-dihidro-7-benzofuranil)-N-metilcarbamato  
0-(2,2,4-trimetil-2,3-dihidro-7-benzoduranil)-N-metilcarbamato  
0-naftil-N-metil-N-acetil-carbamato
20. 0-5,6,7,8-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-metil-carbamato
30. 3-(alfa-metoximetil-2-propenil)-fenil-N-metil-carbamato

409946

22 Dic



- 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-carbama-  
to
- 5. 4-(metil-beta-cloralilamino)-3,5-xilil-N-metil-carbama-  
to
- 1-(beta-etoxicarboniletil)-3-metil-5-pirazolil-N,N-dime-  
til-carbamato
- 3-metil-4-(dimetilamino-metilmercapto-metilenimino)-fe-  
nil-N-metilcarbamato
- 10. clorhidrato de 1,3-bis-(carbamoiltio)-2-(N,N-dimetilami-  
no)-propano
- 5,5-dimetilhidrorresorcinoldimetilcarbamato
- 2-[etil-propargilamino]-fenil-N-metilcarbamato
- 15. 2-[metil-propargilamino]-fenil-N-metilcarbamato
- 2-[dipropargilamino]-fenil-N-metilcarbamato
- 4-[dipropargilamino]-3-tolil-N-metilcarbamato
- 4-[dipropargilamino]-3,5-xilil-N-metilcarbamato
- 2-[alil-isopropilamino]-fenil-N-metilcarbamato
- 20. 3-[alil-isopropilamino]-fenil-N-metilcarbamato

HIDROCARBUROS CLORADOS

- gamma-hexaclorociclohexano  
(GAMMEXANE, LINDAN, GAMMA-HCH)
- 1,2,4,5,6,7,8,8-octacloro-3alfa-4,7,7alfa'-tetrahidro-  
4,7-metilenindano
- 25. (CHLORDAN)
- 1,4,5,6,7,8,8-heptacloro-3alfa-4,7,7alfa'-tetrahidro-  
4,7-metilenindano

409946

22 DIC.



(HEPTACLOR)

1,2,3,4,10,10-hexacloro-1,4,4alfa,5,8,8alfa-hexahidro-endo-1,4-exo-5,8-dimetanonaftalina

(ALDRIN)

5. 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

(DIELDRIN)

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

10. (ENDRIN)

Los compuestos de la fórmula I muestran junto a las propiedades arriba citadas, asimismo una actividad frente a los representantes de la división Thallophyta. Así algunos de estos compuestos muestran acción bactericida, sin embargo también son activos frente a hongos, por ejemplo frente a los hongos fitopatógenos que pertenecen a las clases siguientes:

15.

- Oomycetes,
- Zygomycetes,
- 20. Ascomycetes,
- Basidiomycetes,
- Denteromycetes.

Los compuestos de la fórmula I son también apropiados para combatir nemátodos patógenos de las plantas.

25.

Los compuestos de la fórmula I pueden utilizarse por sí solo o junto con vehículos y/o aditivos apropiados. Los vehículos apropiados y los aditivos apropiados pueden ser sólidos o líquidos y corresponden a las materias usuales en la técnica de las formulaciones, como por ejemplo mate



409946

= 22 =



b) soluciones.

Para la composición de preparaciones sólidas (agentes de espolvoreo, agentes de esparcimiento, etc.) se mezclan las materias activas con materias de vehículo inertes.

5. 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 precipitado, 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 cereales, harina de corteza de árbol, aserrín de madera y harina de cascara de nuez), polvo de celulosa, residuos de las extracciones de vegetales, carbón activo, etc., separadamente o en mezclas entre sí,
- 10.
- 15.

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

- 20.
25. También pueden prepararse granulados de polímeros, para lo cual se mezclan las materias activas de la fórmula I con compuestos polimerizables (urea/formaldehído, diciandiamida/formaldehído, melamina/formaldehído u otros) y a continuación se efectúa una polimeriza-

409946

= 23 =



- ción conservadora, que deja intactas las sustancias activas 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 soluciones (en un disolvente de punto de ebullición bajo), granulados listos de polímeros porosos (urea/formaldehído, poliacrilonitrilo, poliéster u otros), de superficie determinada y relación favorable y determinable previamente de adsorción/desorción, y expulsar luego el disolvente. Tales granulados de polímeros pueden también esparcirse en forma de microgranulados (preferentemente con peso específico aparente de 300 g a 600 g por litro) por medio de espolvoreadores. El espolvoreo sobre zonas extensas de cultivo de plantas útiles puede realizarse con ayuda de aviones.
- 5.
- 10.
- 15.

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 suplementos estabilizadores de la materia activa y/o materias no iónicas, anionactivas y cationactivas, que mejoren, por ejemplo, la adherencia de las materias activas a las plantas y a las partes de los vegetales (fijadores y adhesivos) y/o aseguren mejor humectabilidad (humectantes) y mejor dispersabilidad (dispersantes).
- 20.
- 25.

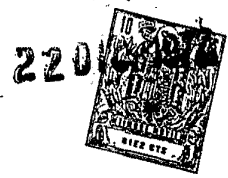
Entran en cuenta, por ejemplo, las materias siguientes: mezcla de oleína y cal; derivados de la celulosa (metilcelulosa, carboximetilcelulosa, etc.); éteres hidroxietilenglicólicos de mono- y di-alquilfenoles con 5 a 15 radicales de óxido de etileno por molécula y

409946

220



- 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 para aspersiones (polvos humectables), las pastas y los concentrados de emulsión, constituyen agentes que pueden diluirse con agua hasta cualquier concentración que se desee. Constan de materia activa, materia de vehículo, eventuales aditivos que estabilicen la materia activa, sustancias tensioactivas y agentes antiespumantes y eventualmente disolventes.
- 15.
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 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.
- 25.



409946

- do; productos de condensación de la naftalina o de los ácidos naftalinsulfónicos con fenol y formaldehido; 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 poliglicólicos sulfatados de alcohol graso, la sal sódica de la oleilmétiltaurida; 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-

409946 = 26 =



5. 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.

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

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,

409946

= 27 =



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

5. Se mezcla la sustancia activa con la epiclrohidrina, se disuelve la mezcla con 6 partes de acetona y luego se añaden el polietilenglicol y el éter cetil-poliglicólico. La solución así obtenida se rocía sobre el caolín y a continuación se evapora la acetona en vacío.
- 10.

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 lingninsulfónico,  
20. 1 parte de sal sódica del ácido dibutilnaftalinsulfónico y  
54 partes de ácido silícico;  
b) 25 partes de materia activa,  
4,5 partes de lingninsulfonato cálcico,  
25. 1,9 partes de una mezcla de 1:1 de creta de Champagne e hidroxietilcelulosa,  
1,5 partes de dibutil-naftalin-sulfonato sódico  
19,5 partes de ácido silícico,

409946 = 28 =



- 19,5 partes de creta de Champagne y  
28,1 partes de caolin;
5. c) 25 partes de materia activa,  
2,5 partes de isooctilfenoxi-polioxi-etilen-  
etanol,  
1,7 partes de una mezcla 1:1 de creta de  
Champagne e hidroxietilcelulosa,  
8,3 partes de silicato sódico de aluminio,  
16,5 partes de kieselgur y
10. 46 partes de caolin;
- 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-  
fónico y formaldehido y
15. 82 partes de caolin.

20. Se mezclan intimamente 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.

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-

409946

= 29 =



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

5. 40 partes de dimetilformamida y  
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 190°C).

Ejemplo 1

O-etil-S-etoxietil-S-(3,4-dihidro-4-oxo-1,2,3-benzotria-  
cin-3,4(metil)-ditiofosfato

25. 11,3 g de N-clorometilbenzácimida y 17 g de  
la sal potásica del ácido O-etil-S-etoxietilditiofosfó-  
rico se suspenden en 100 cc de acetona a temperatura am-  
biente. Se agita durante una hora a temperatura ambiente  
y durante 5 horas a 55°C. La mezcla de reacción se enfría

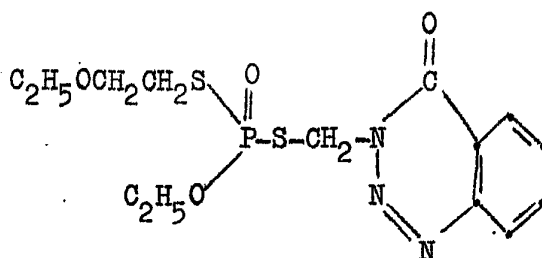
409946

22DI



5. y se deslía con 300 cc de agua helada. El aceite precipitado se fija en 100 cc de benceno, la capa bencénica se separa, se lava con solución al 3% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y con agua y a continuación se seca con sulfato sódico. Tras la destilación del benceno se obtiene el compuesto de la fórmula

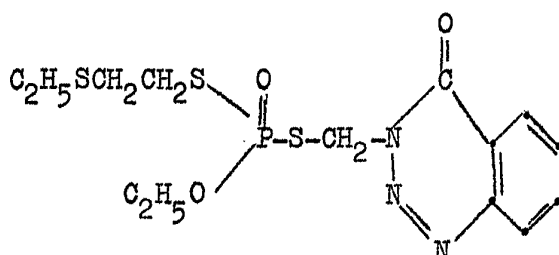
10.



con una refrigeración de  $n_D^{25} = 1,5812$ .

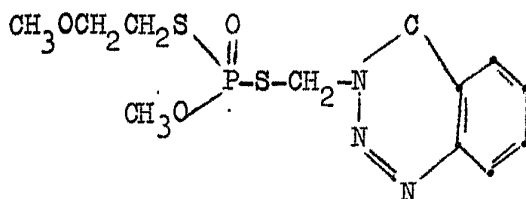
En forma análoga se preparan asimismo los compuestos siguientes:

15.



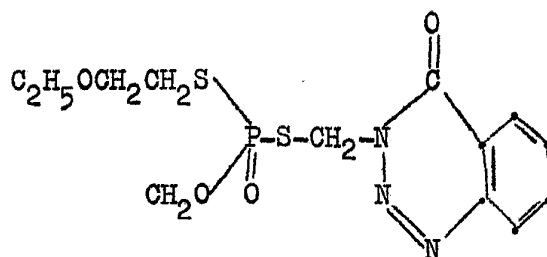
$n_D^{23} : 1,6091$

20.



$n_D^{23} : 1,5968$

409946



5.

Ejemplo 2Acción insecticida por ingestión

10. 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%)

15. Tras el secado de la empañadura se poblaron las plantas de algodón con larvas de *Spodoptera litoralis* e *Heliothis virescens* (L<sub>3</sub>). La prueba se efectuó a 24°C y con 60% de humedad relativa del aire.

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

Ejemplo 3

20. Acción contra *Chilo suppressalis*

25. 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 alcanzar 60 cm aproximadamente de altura. La infestación con larvas de *Chilo suppressalis* (L<sub>1</sub>; 3-4 mm de longitud) se efectuó 2 días después de la aplicación de la materia activa en forma de granulado (cantidad de empleo: 8 kg de substancia activa por hectárea) en el agua de arrozal. La evaluación de la acción insecticida se realizó 10 días después de

409946<sup>= 32 =</sup>



aplicar el granulado.

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

Ejemplo 4

5. Acción contra las garrapatas

A) Rhipicephalus bursa

10. Se depositaron cada vez en un tubito de vidrio 5 garrapatas adultas o respectivamente 50 larvas de garrapata y se las sumergió por 1 a 2 minutos en dos 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 normalizado y se le puso cabeza abajo, para que la emulsión de materia activa fuera absorbida por la guata.

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

B) Boophilus microplus (larvas)

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

25. Los compuestos según el ejemplo 1 resultaron eficaces en estas pruebas contra los adultos y las larvas de *Rhipicephalus microplus*.

Ejemplo 5

Acción acaricida

12 horas antes de la prueba de la acción acaricida se cubrieron con un trozo de hoja infestada, proceden-

409946



- te de una cría en masa de *Tetranychus urticae*, unas plantas de habichuela enana (*Phaseolus vulgaris*). Los estadios móviles trasplantados se pulverizaron con los preparados de ensayo emulsionados valiéndose de un pulverizador de cromatografía, de modo que no se llegara a chorreo del caldo de aspersión. Al cabo de 2 a 7 días se evaluarom bajo el binocular los individuos vivos y muertos de larvas, adultos y huevos y se expresó el resultado en tanto por ciento. Durante el "tiempo de permanencia" las plantas tratadas se mantuvieron a 25°C en cabinas de invernadero.
- 5.
- 10.

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

Ejemplo 6

15. Acción contra los nemátodos del terreno

Para comprobar la acción contra los nemátodos del terreno, se añadieron a las materias activas, en la concentración indicada en cada caso, en tierra infestada por nemátodos de agallas radiculares (*Meloidogyne arenaria*) y se mezcló íntimamente. En la tierra así preparada, en una serie de ensayo, se plantaron inmediatamente después plántones de tomate y, en otra serie de ensayo, se sembraron al cabo de 8 días de espera semillas de tomate.

20.

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.

25.

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

409946

= 34 =

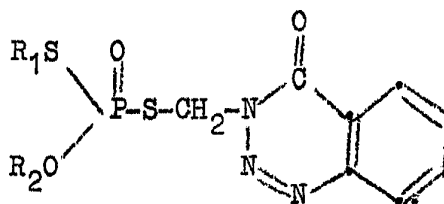
409946



## 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 patentes suizas núms. 18828/71 del 23.12.71 y 16185/72 del 7 noviembre de 1972.

1. Procedimiento para la preparación de ésteres orgánicos de fósforo de benzotriacilonilmetilo, de actividad parasiticida, de la fórmula



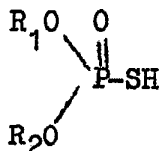
en la que

$\text{R}_1$  significa alcoxilo de  $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$ -alquilo de  $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$  o alquiltio de  $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$ -alquilo de  $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$  y

$\text{R}_2$  significa alquilo de  $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$ ,

caracterizado porque:

a) se deja reaccionar en presencia de un agente ligador de ácido, un compuesto de la fórmula



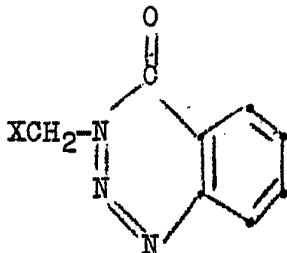
con un compuesto de la fórmula

*Re*

409946

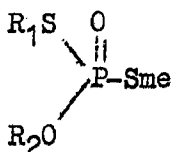
35 =

409946



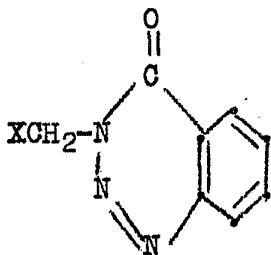
5. o

b) se hace reaccionar un compuesto de la fórmula



10.

con un compuesto de la fórmula



15.

en donde

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> tienen la significación indicada antes  
y

20.

X representa cloro o bromo y

Me representa un metal alcalino, amonio o alquilamonio de C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>.

2. Procedimiento para la preparación de ésteres orgánicos de fósforo de benzotriacinonilmetilo.

25.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 35 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 22 de Diciembre 1972

p.a.

p. p.

JAIME ICERN

~~\_\_\_\_\_~~  
Firmado: JOSE F. NIETO