

Case 5-8181/1-3/=



COFC, A01W

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

414565

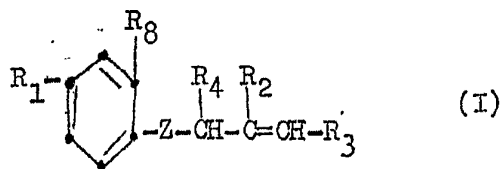
por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR DERIVADOS DE FENILO SUS-  
TITUIDOS ", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, resi-  
dente en BASILEA (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento son derivados de fe-  
nilo substituidos, su preparaci3n y su empleo para comba-  
tir a los par3sitos.

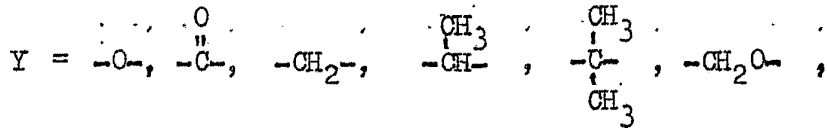
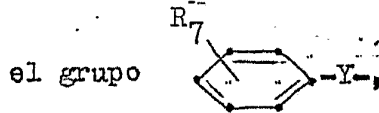
5. Estos compuestos corresponden a la f3rmula  
general



10. en la que

R<sub>1</sub> significa ciclohexilo, ciclohexiloxilo o

414565



5.

$-\text{OCH}_2-$ ,  $-\text{NH}-$ ,  $-\overset{\text{R}_5}{\underset{\text{R}_5}{\text{N}}}-$  o enlace directo;

Z significa  $-\text{O}-$ ,  $-\text{NH}-$ ,  $-\overset{\text{R}_5}{\underset{\text{R}_5}{\text{N}}}-$  o  $-\overset{\text{R}_6}{\underset{\text{R}_6}{\text{C}}}-$ , (donde el grupo  $-\overset{\text{R}_6}{\text{CH}}-$  está unido al núcleo fenílico);

10.

R<sub>2</sub> significa hidrógeno o alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>;

R<sub>3</sub> significa  $-\text{COOH}$ , (alcoxilo de C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-carbonilo, (alqueniloxilo de C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>)-carbonilo (alquiniloxilo de C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>)-carbonilo, ciclohexiloxicarbonilo, fenoxicarbonilo, (haloalqueniloxilo de C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>)-carbonilo, el grupo ciano o un grupo de carbamoilo monosustituido o disustituido por alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, alqueno de C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> o alquino de C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> (donde los sustituyentes del grupo carbamoílico, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, forman un anillo heterocíclico saturado, pentagonal o hexagonal, que puede contener todavía un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o bien otro átomo más de nitrógeno);

15.

20.

R<sub>4</sub> significa hidrógeno, metilo o etilo;

R<sub>5</sub> significa alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, formilo o acetilo;

R<sub>6</sub> significa hidrógeno o alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>;

R<sub>7</sub> significa hidrógeno, halógeno, alcoxilo de

25.

414565



$C_1-C_5$  o alquilo de  $C_1-C_5$ ; y

$R_8$  significa hidrógeno, halógeno, metilo o etilo.

Por halógeno deben entenderse flúor, cloro, bromo o yodo.

5. Los grupos de alquilo o alcoxilo que entran en cuenta para  $R_5$ ,  $R_6$  y  $R_7$  pueden ser de cadena lineal o ramificados. Ejemplos de tales grupos son, entre otros: metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, isobutilo, butilo normal, butilo secundario y butilo terciario, pentilo normal, pentilo secundario o isopentilo, metoxilo, etoxilo, propoxilo, isopropoxilo, butoxilo normal, isobutoxilo, butoxilo secundario y n-pentoxilo.

15. Las porciones alcoxílicas, alqueniloxílicas, alquiniloxílicas y halogenalqueniloxílicas de un grupo  $R_3$  alcoxi-, alqueniloxi-, alquiniloxi- o halogenalqueni-loxi-carbónico pueden ser ramificadas o lineales. Ejemplos de tales grupos parciales son, entre otros, metoxilo, etoxilo, n-propoxilo, isopropoxilo, butoxilo secundario, aliloxilo, metaliloxilo, propargiloxilo y cloroaliloxilo.
20. Los substituyentes alquílicos, alquenílicos o alquiniílicos de un grupo carbamóilico  $R_3$  pueden ser lineales o ramificados. Ejemplos de tales grupos carbamóilicos  $R_3$  son, entre otros: monometilcarbamoílo, monoetilcarbamoílo, dimetilcarbamoílo, dietilcarbamoílo, monoalilcarbamoílo, monoisopropilcarbamoílo, dialilcarbamoílo y 2-but-3-inil-carbamoílo.

Ejemplos de los anillos heterocíclicos formados con los substituyentes del grupo carbamóilico  $R_3$  junto con el átomo de nitrógeno unidos a ellos, y, eventualmen-

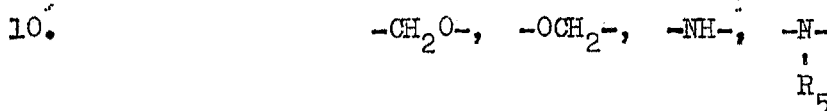
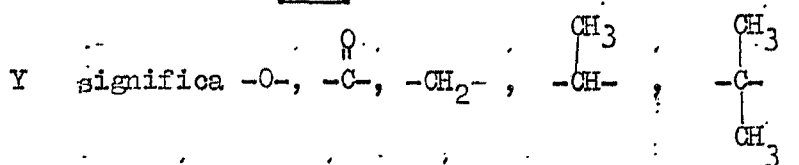
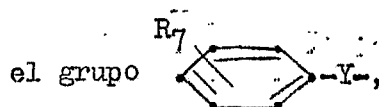
414565



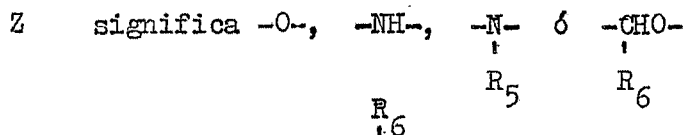
te, con otro heteroátomo más son, entre otros: el anillo morfolínico, el piperídínico o el pirrolidínico.

Cabe destacar los compuestos de la fórmula general I en los que:

5. R<sub>1</sub> significa ciclohexilo, ciclohexiloxilo o



o enlace directo;



15. (donde el grupo -CH- está unido al núcleo fenílico);

R<sub>2</sub> significa hidrógeno, metilo o etilo;

R<sub>3</sub> significa carboxilo, metoxycarbonilo, etoxycarbonilo, n-propoxycarbonilo, isopropoxycarbonilo, secubutoxycarbonilo, ciclohexilcarbonilo, fenoxycarbonilo, aliloxycarbonilo, cloroaliloxycarbonilo, propargiloxycarbonilo, monometilcarbamoilo, monoetilcarbamoilo, monoisopropilcarbamoilo, mono-secubutilcarbamoilo, monoalilcarbamoilo, dietilcarbamoilo, dialilcarbamoilo, 2-but-3-inilcarbamoilo, N-piperidinocarbonilo, n-morfolinocarbonilo o ciano;

25.

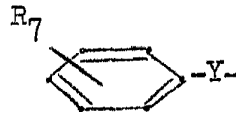


- R<sub>4</sub> significa hidrógeno o metilo;
- R<sub>5</sub> significa formilo o acetilo;
- R<sub>6</sub> significa hidrógeno o metilo;
- R<sub>7</sub> significa hidrógeno, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>,  
5. cloro, metoxilo o etoxilo; y
- R<sub>8</sub> significa hidrógeno, cloro o metilo.

Se prefieren por su acción los compuestos de la fórmula general I en los que

- R<sub>1</sub> significa el grupo

10.



- Y significa -O-,  $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-$  o  $-\text{CH}_2-$ ,
- Z significa -O-  $-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  $-\text{NH}-$ ,  $-\overset{\text{CH}_3}{\text{CHO}}-$  o  
15.  $-\text{N}-$

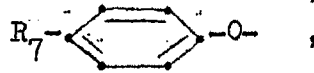
- R<sub>2</sub> significa metilo o etilo;
- R<sub>3</sub> significa metoxicarbonilo, etoxicarbonilo,  
20. isopropoxicarbonilo, secubutoxicarbonilo,  
ciclohexiloxicarbonilo, monoetilcarbamoilo,  
dietilcarbamoilo, monoisopropilcarbamoilo,  
monoalilcarbamoilo, N-piperidinocarbonilo  
o ciano;
- R<sub>4</sub> significa hidrógeno o metilo; y
- R<sub>7</sub> significa hidrógeno, metilo, etilo, cloro  
25. metoxilo o etoxilo.

Un grupo particularmente preferido lo forman los compuestos de la fórmula I en los que:

414565



R<sub>1</sub> significa el grupo



Z significa -O-;

5.

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

R<sub>3</sub> significa metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, isopropoxicarbonilo, secubutoxicarbonilo, dietilcarbamoilo, monoetilcarbamoilo o ciano;

R<sub>4</sub> significa hidrógeno; y

10.

R<sub>7</sub> significa hidrógeno, cloro o etilo.

Otro grupo particularmente preferido lo forman los compuestos de la fórmula I en los que:

man los compuestos de la fórmula I en los que:

R<sub>1</sub> significa bencilo insustituido;

Z significa -O-;

15.

R<sub>2</sub> significa metilo;

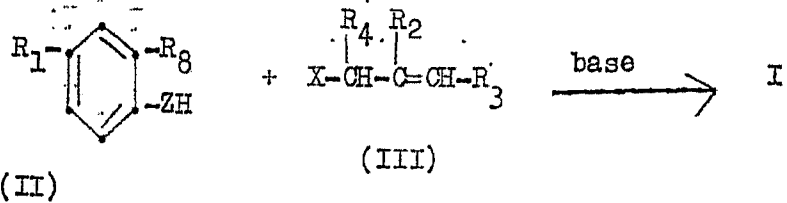
R<sub>3</sub> significa metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, isopropoxicarbonilo, dietilcarbamoilo o ciano; y

R<sub>4</sub> significa hidrógeno.

20.

La preparación de los compuestos de la fórmula I se efectúa de manera ya conocida; por ejemplo, según los métodos siguientes:

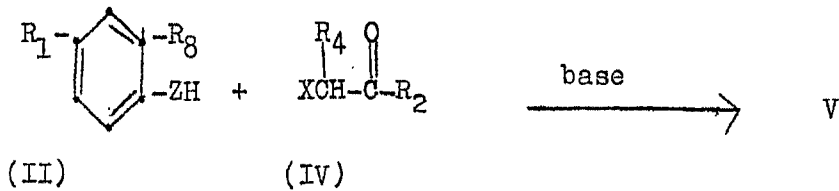
25. A)



414565

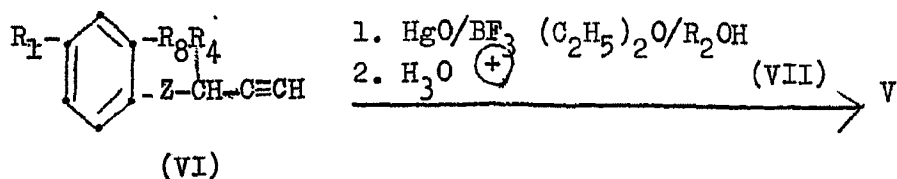


B)

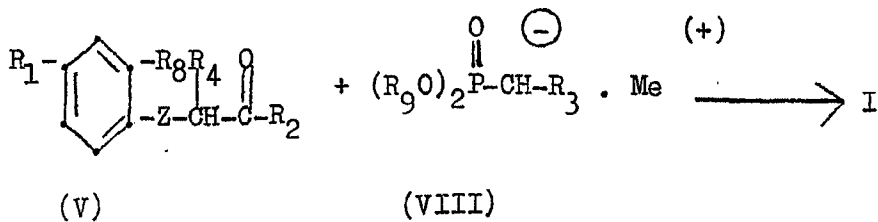


5.

o bien

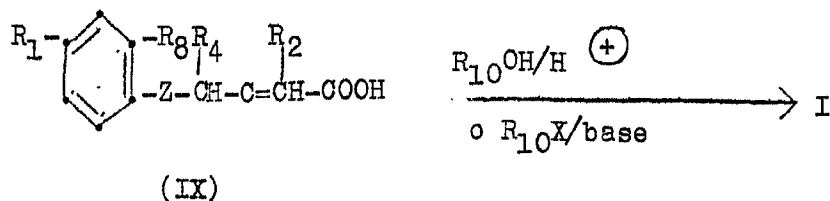


10.



15.

X)



20.

En las fórmulas II a IX, los símbolos Z y R<sub>1</sub> hasta R<sub>10</sub> tienen el significado que se les ha atribuido para la fórmula I; X representa halógeno (en particular, cloro o bromo); R<sub>9</sub> representa alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, fenilo o p-clorofenilo; Me representa metal alcalino (en particular, sodio o potasio); y R<sub>10</sub> representa alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquenilo de C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, alquinilo de C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> o ciclohexilo.

25.

En calidad de bases entran en cuenta para las

414565

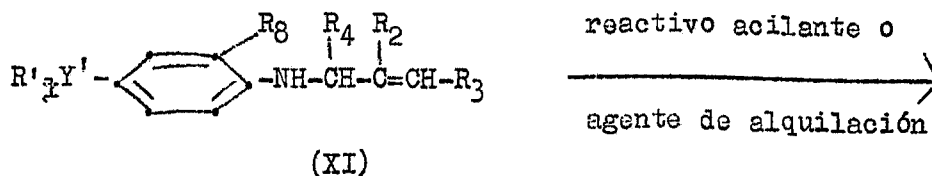
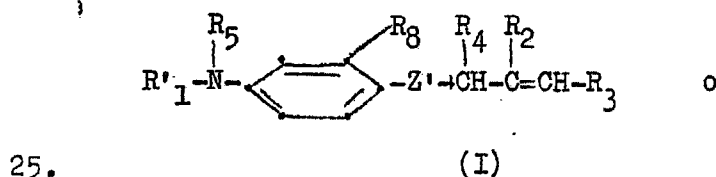
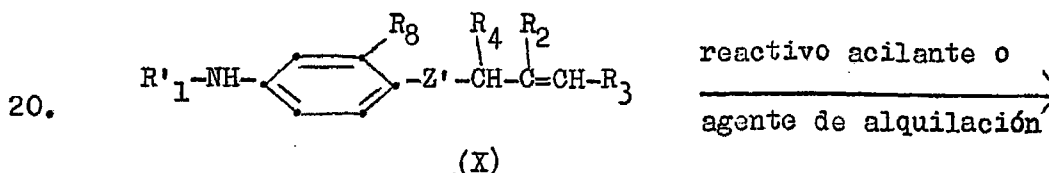


reacciones A, B y C los hidruros, las amidas, alcóxidos, los hidróxidos o los carbonatos de metales alcalinos o alcalinotérreos.

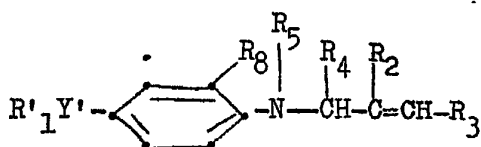
5. Las materias de partida de la fórmula IX se obtienen de la manera más conveniente por hidrólisis alcalina de un éster respectivo.

10. En el procedimiento B, los compuestos de la fórmula I se preparan por reacción de una cetona de la fórmula V con el anión de un derivado de ácido dialquilfosfónico en un disolvente inerte (reacción de Horner; por ejemplo, veáse J. Org. Chem. 25, 1232-34 (1960) y J. Org. Chem. 30, 680 y siguientes (1965)).

15. D) Los compuestos de la fórmula I en los que Y y/o Z significan el grupo  $\begin{matrix} -N- \\ | \\ R_5 \end{matrix}$  se preparan de la manera más conveniente mediante acilación o alquilación de un grupo  $-NH-$  según las ecuaciones siguientes:




414565



(I)

donde

5.  $\text{R}_2$  hasta  $\text{R}_8$  tienen el mismo significado que se les ha atribuido para la fórmula I;

$\text{R}'_1$  representa ciclohexilo o el grupo 

$\text{Z}'$  representa  $-\text{O}-$ ,  $-\text{N}-$  o  $-\text{CHO}-$   
 $\quad \quad \quad | \quad \quad \quad |$   
 $\quad \quad \quad \text{R}_5 \quad \quad \quad \text{R}_6$

10. (donde el grupo  $-\text{CH}-$  está unido al núcleo fenílico); e

$\text{Y}'$  representa  $-\text{O}-$ ,  $-\text{N}-$ ,  $-\text{C}-$ ,  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}-$ ,  $-\text{C}-$ ,  
 $\quad \quad \quad | \quad \quad \quad || \quad \quad \quad | \quad \quad \quad |$   
 $\quad \quad \quad \text{R}_5 \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3$   
 $-\text{CH}_2\text{O}-$ ,  $-\text{OCH}_2-$  o enlace directo.

15. En calidad de reactivo acilante se emplea, por ejemplo, anhídrido de ácido acético-ácido fórmico, anhídrido de ácido acético o cloruro de acetilo, en presencia de una base (como amina terciaria).

20. Las reacciones para formar las materias activas de la fórmula I se realizan con presión normal y en presencia de disolventes y diluentes inertes para los partícipes de la reacción; por ejemplo, en hidrocarburos aromáticos (como benceno, tolueno o xileno), en tetrahidrofurano, dioxano o éteres dialquílicos, en amidas N,N-dialquiladas (como la dimetil

25. formamida), en alcoholes (como el metanol, el etanol, el propanol o el isopropanol) o butanoles, sulfóxidos, cetonas (como la acetona, la metiletilcetona o la ciclohexanona). Las temperaturas para la reacción se hallan en el intervalo de 0 a 140°C, pero preferentemente en el intervalo de 10 a 70°C.

414565



Las materias de partida de las fórmulas II, III, IV, VI y VIII son compuestos conocidos; así, por ejemplo, los compuestos de la fórmula VIII pueden prepararse por el procedimiento descrito en J. Org. Chem. 24, 434 (1959). En la preparación del compuesto de la fórmula I por los procedimientos A, B y C se forman en proporciones variables los dos isómeros geométricos posibles:

Los compuestos que se han descrito constituyen en parte mezclas de estos isómeros cis y trans tales como las que se presentan en la síntesis o respectivamente después de la purificación.

Isómeros trans de la fórmula I puros pueden obtenerse, por ejemplo, mediante el empleo de derivados puros de ácido 3-alquil-(o respectivamente 3,4-dialquil)-4-halogen-2-trans-buteno-carboxílico (J.A.C.S. 90, 6225 (1968)) en la síntesis de las materias activas, o bien mediante cristalización fraccionada, destilación fraccionada o procedimientos de separación por cromatografía gaseosa o adsorbente de mezclas de isómeros cis/trans.

Los compuestos de la fórmula I pueden utilizarse para combatir a los parásitos animales y vegetales.

En particular son aptos para combatir a los insectos de las familias: teltigónidos, grílidos, grillo-tálpidos, blátidos, redúvidos, pírrócóridos, cimícidos, delfácidos, afídicos, diaspídidos, pseudocócidos, escarabeidos, derméstidos, coccinélidos, tenebriónidos, crisomélidos, brúquidos, tineidos, noctúidos, limátridos, pirálidos, culícidos, tipúlidos, estomóxidos, tripétidos, muscoides, califóridos y pulcoides.

414565



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

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

- COMPUESTOS DE FOSFORO ORGANICOS
5. anhídrido de ácido bis-0,0-dietilfosfórico  
(TEPP)
10. dimetil-(2,2,2-tricloro-1-hidroxietil)-fosfonato  
(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  
(DICROTOPHOS)
20. 2-cloro-2-dietilcarbamoil-1-metilvinil-dimetil-fosfato  
(PHOSPHAMIDON)
- 0,0-dietil-0 (o S)-2-(etiltio)-etil-tiofosfato  
(DEMETON)
25. S-(etiltioetil-0,0-dimetil-ditiofosfato  
(THIOMETON)
- 0,0-dietil-S-etilmercaptometil-ditiofosfita  
(PHORATE)
- 0,0-dietil-S-2-(etiltio)-etil-ditiofosfato  
(DISULFOTON)
- 30.

414565



- 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-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-metilamidofosfato  
(GRUFOMAT)
30. 0,0-dimetil-O-(3-metil-4-metilmercaptofenil)-tiofosfato

414565



- (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-fenil-tiofosfato  
O-etil-S-fenil-etil-ditiofosfonato
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 fenilglioxilnitriloxina  
(PHOXIM)  
O,O-dietil-O-(3-cloro-4-metil-2-oxo-2-H-1-benzopiran-
20. 7-il)-tiofosfato (CUMAPHOS)  
2,3-p-dioxanditiool-S,S-bis-(O,O-dietilditiofosfato)  
(DIOXATHION)  
5- $\sqrt{6}$ -cloro-2-oxo-3-benzoxazolinil)-metil $\sqrt{7}$ -O,O-dietil-  
ditiofosfato (PHOSALON)
25. 2-(dietoxifosfinilimino)-1,3-ditiolano  
O,O-dimetil-S- $\sqrt{2}$ -metoxi-1,3,4-tiadiazol-5-(4H)-onil-  
(4)-metil $\sqrt{7}$ -ditiofosfato  
O,O-dimetil-S-ftalimidometil-ditiofosfato (IMIDAN)  
O,O-dietil-O-(3,5,6, triclora-2-piridil)-tiofosfato



414565

- 0,0-dietil-0-2-piraciniil-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)-  
-di ti ofosfato (AZINPHOSMETHYL)  
0,0-dietil-S-(4-oxo-1,2,3-benzotriacin-3(4H)-il-metil-  
di ti ofosfato (AZINPHOSAETHYL)
10. S-4,6-diamino-s-triacin-2-il)-metil-0,0-dimetil-di ti 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-ETHYL)
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)-di ti 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-0-2-dimetilamino-4-metilpirimidil-(6)-  
ti ofosfato (DIOCTHYL)  
0,0-dime til-S-(metil carbamoi lmetil)-ti ofosfato  
(OMETHOAT)  
0-etil-0-(8-quinolil)-fenil ti ofosfonato

414565



- (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-dietiltiol-  
fosfato (CYANTHOAT)
15. S-(2-acetamidoetil)-O,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-O,0-dimetil-ti ofosfato

414565



(AZOTHOAT)

O-etil-S-4-clorofenil-etil-diti ofosfonato

O-isobutil-S-p-clorofenil-etil-diti ofosfonato

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

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

O,O-dietil-p-clorofenilmercaptometil-diti ofosfato

(CARBOPHENOTHION)

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

O,O-dimetil-S-(carboetoxi-fenilmetil)-diti ofosfato

10. (PHENTHOAT)

O,O-dietil-S-(carbofluoroetoxi-fenilmetil)-diti ofos-  
fato

O,O-dimetil-S-(carboisopropoxi-fenilmetil)-diti 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-(dietoxifosfinilimino)-4-metil-1,3-diti olano

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

(METEPA)

S-(2-cloro-1-ftalimidoetil)-O,O-dietil-diti 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-(etilsulfonil)-etil-dimetilti ol-fosfato

(DIOXYDEMETON-S-METHYL)

dietil-S-2-(etilsulfinil)-etil-diti ofosfato

(OXYDISULFOTON)

anhídrido bis-O,O-dietilti ofosfórico

414565



- (SULFOTEP)  
dimetil-1,3-di-(carbometoxi)-1-propen-2-il-fosfato  
dimetil-(2,2,2-tricloro-1-butiroliloxietil)-fosfonato  
(BUTONAT)
5. O,O-dimetil-O-(2,2-dicloro-1-metoxi-vinil)-fosfato  
bis-(dimetilamido)-fluorofosfato  
(DIMEFOX)  
cloruro de 3,4-diclorobencil-trifenil-fosfonio  
dimetil-N-metoximetilcarbamoilmetil-ditiofosfato
10. (FORMOCARBAM)  
O,O-dietil-O-(2,2-dicloro-1-cloroetoxivinil)-fosfato  
O,O-dimetil-O-(2,2-dicloro-1-cloroetoxivinil)-fosfato  
O-etil-S,S-difenilditiofosfato  
O-etil-S-bencil-fenilditiofosfonato
15. O,O-dietil-S-bencil-tiofosfato  
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)-etilsulfoniletal-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)

414565



bis-(dimetoxiti ofosfinilsulfuro)-fenilmetano  
N,N,N',N'-tetrametildiamidofluorofosfato  
(DIMEFOX)

O-fenil-O-p-nitrofenil-metanti ofosfonato  
5. (COLEP)

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

O-etil-O-(2,4-diclorofenil)-fenilti ofosfonato

O,O-di etil-O-(4-metilmercapto-3,5-dimetilfenil)-ti ofos-  
10. fato

disulfuro de 4,4'-bis-(O,O-dimetil ti ofosforiloxi)-  
difenilo

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

15. S-(1-ftalimidoetil)-O,O-di etil di ti ofosfato

O,O-dimetil-O-(3-cloro-4-di etil sulfamilfenil)-ti ofos-  
fato

O-metil-O-(2-carboisopropoxifenil)-amidoti ofosfato

5-(O,O-dimetilfosforil)-6-cloro-bi ciclo(3.2.0)-hepta-  
20. dieno-(1,5)

O-metil-O-(2-isopropoxi carbonil-1-metilvinil)-etilami-  
doti ofosfato

NITROFENOL Y DERIVADOS

4,6-dinitro-6-metilfenol, sal sódica

25. (DINITROGRESOL)

dinitrobutilfenol, (sal 2,2',2"-tri etanolamínica)

2-ciclohexil-4,6-dinitrofenol

(DINEX)

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

30. (DINOCAP)

414565



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

(BINAPACRYL)

2-secubutil-4,6-dinitrofenil-ciclopropionato

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

5. (DINOBUFON)

DIVERSOS

piretina I

piretina II

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

10. (ALLETRHRIN)

6-cloropiperonil-crisantemomato

(BARTHHRIN)

2,4-dimetilbencil-crisantemomato

(DIMETHHRIN)

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

sulfuro de 4-clorobencil-4-clorofenilo

(CHORBENSID)

6-metil-2-oxo-1,3-ditiolo- $\sqrt{4,5-b7}$ -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 (FENOZAFLOR)

414565



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

414565.



- 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  
(CEPMC)
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-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)

414565



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

414565



- 2-metilcarbamoiloximino-1,3-ditiolano
- 5-metil-2-metilcarbamoiloximino-1,3-oxitiolano
- 2-(1-metoxi-2-propoxi)-fenil-N-metilcarbamato
- 2-(1-butyl-n-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-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. 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-metilcarbamato
- 30. 3-(alfa-metoximetil-2-propenil)-fenil-N-metil-carbamato

414565



- 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-etoxi carboniletil)-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)

414565



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

10. 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.

15. La preparación de agentes de este invento se realiza de manera ya conocida, por mezcla y molturación íntimas de las materias activas de la fórmula I y con materias de vehículo apropiadas, eventualmente con adición de dispersantes o disolventes que sean inertes respecto a las materias activas. Estas pueden hallarse 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

polvos para aspersiones (polvos humectables), pastas y emulsiones;

30.



414565

b) soluciones.

Para la composición de preparaciones sólidas (agentes de espolvoreo, agentes de esparcimiento, etc.)

se mezclan las materias activas con materias de vehícu -

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., se -  
paradamente o en mezclas entre sí.

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

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

414565



- 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-alkilfenoles  
con 5 a 15 radicales de óxido de etileno por molécula y

414565



- 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.

414565



- 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.
- 5.
- 10.

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.
- 15.
- 20.
- 25.

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

414565

414565



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 :

- 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.
- 20.

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

25.

Granulado:

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

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

414565



0,25 partes de éter etil-poliglicólico,  
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 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,



- 19,5 partes de creta de Champagne y
- 28,1 partes de caolín;
- 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 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 -  
fónico y formaldehído y
- 15. 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.

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 -

414565



- tituido por éter poliglicólico de alcohol graso y sal cálcica de sulfonato de alquilarilo,
- 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 alquilarilo 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 ebullición 160 a 190° C).

Ejemplo 1

25. A una solución de 19,8 g de éter 4-hidroxidifenílico en 80 cc de acetona se añadieron 16,5 g de carbonato potásico anhidro, pulverizado. A continuación se instilaron en el curso de una hora, agitando y a la temperatura de ebullición de la mezcla, 20,8 g de éster etílico de ácido 3-metil-4-bromo-2-buténico (mezcla de 80% de compuesto trans y 20% de compuesto cis). Después de la ins



414565

- tilación del bromuro, se agitó por 8 horas más a la temperatura de reflujo. Para la elaboración final, se separó del cuerpo sedimentado la solución acetónica, por succión, se lavó el residuo con acetona y se eliminó la acetona en vacío. Se recogió el residuo en 20 cc de éter/hexano (1:5) y se lavó esta solución primeramente cuatro veces con 50 cc cada vez de lejía potásica acuosa al 5%, helada, y a continuación cuatro veces con agua. Después de secar la fase orgánica sobre sulfato sódico, se excluyeron por completo, en vacío, el disolvente y las porciones de fácil volatilidad, con lo cual se obtuvo como residuo éster etílico puro de ácido 4-4-(fenoxi)-fenoxi7-3-metil-2-buténico (cis/trans).  $n_D^{20} = 1,5598$ .
- 5.
- 10.

Ejemplo 2

15. A una solución de 18,6 g de éter 4-amino-difenílico en 100 cc de 1,2-dimetoxietano se añadieron 15,6 g de etil-diisopropilamina y luego se instiló en el curso de 8 horas, a la temperatura del ambiente y con agitación, la solución de 19,3 g de éster metílico de ácido 3-metil-4-
20. -bromo-2-trans-buténico en 80 cc de 1,2-dimetoxietano. A continuación se agitó a la temperatura del ambiente por 20 horas más. Para la elaboración final, se filtró para separar el bromuro de etil-diisopropilamonio precipitado, se lavó con éter y se excluyó del filtrado el disolvente
25. en vacío. El producto bruto resultante se purificó todavía más mediante cromatografía en gel de sílice (eluyente = éter/hexano 1:2), con lo cual se obtuvo éster metílico puro de ácido 4-4-(fenoxi)-anilino7-3-metil-2-trans-buténico.

414565



$$n_D^{20} = 1,5891.$$

Ejemplo 3

5. En 12 cc de una mezcla de 102 partes de anhídrido acético y 92 partes de ácido fórmico anhidro (que previamente se había calentado a 45°C durante una hora para la formación del anhídrido mixto de ácido acético y ácido fórmico) se instiló en el curso de unos 30 minutos, a 0°C y agitando, la solución de 6 g de éster metílico de ácido 4-4-(fenoxi)-anilino-3-metilo-2-trans-buténico en 5 cc de ácido fórmico anhidro. A continuación se mantuvo la mezcla durante 6 horas a temperatura de 0 a 5°C y durante 24 horas más a 30°C.

15. Luego, mientras se refrigeraba la mezcla reaccional ligeramente con hielo, se la trató con 50 cc de agua y se la agitó durante una hora a 10-15°C. A continuación se extrajo la mezcla reaccional repetidamente con éter y las fases etéreas, combinadas, se lavaron primeramente con solución saturada de hidrocarbonato sódico y luego con agua, hasta neutralidad. Después de secar la solución etérea sobre sulfato sódico, se excluyó en vacío el disolvente por completo y se procedió a purificar todavía más por cromatografía en gel de sílice (eluyente = acetato de metilo/hexano 1:2) el éster metílico de ácido 4-4-(fenoxi)-N-formil-anilino-3-metil-2-trans-buténico que quedó. Punto de fusión: 93-95°C.

Ejemplo 4

Se lavaron repetidamente con hexano 3 g de hidruro sódico al 50% aproximadamente en aceite mineral y se depositó la preparación en el matraz de sulfonación en 80 cc

414565



- de tetrahydrofurano absoluto. A 0-5°C y agitando, se instilaron en el curso de unos 45 minutos 16,6 g de dietilamida de ácido dietilfosfonoacético en 20 cc de tetrahydrofurano absoluto. A continuación se calentó hasta la temperatura del ambiente y se prosiguió la agitación por 30 minutos más.
5. Luego se volvió a enfriar hasta 5°C y en el curso de una hora y agitando se instiló la solución de 14,4 g de 1-4-(bencil)-fenoxi-7-propan-2-ona en 40 cc de tetrahydrofurano absoluto.
10. Al cabo de dos horas se calentó hasta 30°C y se mantuvo la mezcla reaccional a esta temperatura por dos horas más. Para la elaboración final, se destiló en vacío la mayor parte del tetrahydrofurano, se repartió el residuo entre agua y éter dietílico y se lavó repetidamente con éter la fase acuosa. Las fases etéreas, combinadas, se secaron sobre sulfato sódico y se destiló el disolvente.
15. El residuo se purificó todavía cromatográficamente en gel de sílice (eluyente: acetato de metilo/éter dietílico/hexano 1:4:2), con lo cual se obtuvo dietilamina pura de ácido 4-4-(bencil)-fenoxi-7-3-metil-2-cis/trans-buténico.
20.  $n_D^{20} = 1,5596$ .
- De la misma manera se obtuvieron, por ejemplo mediante reacción de 1-4-(bencil)-fenoxi-7-propan-2-ona con éster isopropílico de ácido dietilfosfonoacético y cromatografía consecutiva en gel de sílice, el éster isopropílico de ácido 4-4-(bencil)-fenoxi-7-3-metil-2-trans-buténico ( $n_D^{20} = 1,5512$ ) y el éster isopropílico de ácido 4-4-(bencil)-fenoxi-7-3-metil-2-cis-buténico ( $n_D^{20} = 1,5451$ ).
25. La 1-4-(bencil)-fenoxi-7-propan-2-ona empleada

414565



como producto de partida se preparó de la manera siguiente:

- A la solución, enfriada hasta  $-5^{\circ}\text{C}$ , de 11,1 g de 4-bencil-propargiloxibenceno ( $n_D^{20} = 1,5807$ ) en 400 cc de metanol absoluto se añadió, de golpe y agitando, la mezcla, preparada previamente, de 22,3 g de óxido de mercurio, 0,8 g de ácido tricloroacético, 8 cc de eterato dietílico de trifluoruro bórico y 20 cc de metanol absoluto. Al cabo de unos 10 minutos, se disminuyó la refrigeración externa para que la temperatura de la mezcla reaccional (reacción de curso exotérmico) pudiera subir despacio hasta un máximo de  $45^{\circ}\text{C}$ . A esta temperatura se volvió a intensificar la refrigeración externa y se mantuvo la mezcla reaccional a unos  $20-25^{\circ}\text{C}$  por 3 horas más. En el curso de la reacción se produjo un viraje del color de la mezcla reaccional del anaranjado al gris claro. Para aislar el cetal dietílico formado, se vertió el contenido del matraz, enfriado hasta  $0^{\circ}\text{C}$  aproximadamente, en la mezcla de 125 cc de solución 2 N de carbonato sódico y 500 g de hielo. Al cabo de unos 10 minutos de agitación, se acidificó toda la mezcla con 750 cc de ácido fosfórico 2 N, se la trató con 700 cc de éter dietílico, se la filtró por una capa de kieselgur, se separó la fase etérea y se extrajo la fase acuosa tres veces todavía con éter dietílico. Las fases etéreas combinadas se lavaron tres veces todavía con 200 cc de lejía potásica al 5%, helada, y tres veces con 300 cc de solución saturada de cloruro sódico. Después de secar la fase orgánica sobre sulfato sódico, se destiló el disolvente por completo. El cetal dimetílico de 1-4-(bencil)-fenoxi-7-propan-2-ona así obtenido se disolvió inmediatamente en

414565



una mezcla de 600 cc de acetona, 100 cc de agua y 35 cc de ácido N-clorhídrico y se hidrolizó, para formar la cetona, por reposo durante 5 horas a la temperatura del ambiente. Para aislar la cetona, se vertió la solución reaccional en 600 cc de solución saturada de cloruro sódico, se separó la fase orgánica y se lavó la fase acuosa tres veces con éter dietílico. Las fases orgánicas, combinadas, se lavaron por último tres veces todavía con solución saturada de cloruro sódico, se secaron sobre sulfato sódico y se excluyó el disolvente por completo, en vacío. La cetona bruta, que solidificó pronto en forma cristalina, fué recristalizada en isopropanol, con lo cual se obtuvo 1-4-(bencil)-7-fenoxi-7-propan-2-ona pura, de punto de fusión 51-52°C.

5. se separó la fase orgánica y se lavó la fase acuosa tres veces con éter dietílico. Las fases orgánicas, combinadas, se lavaron por último tres veces todavía con solución saturada de cloruro sódico, se secaron sobre sulfato sódico y se excluyó el disolvente por completo, en vacío. La cetona bruta, que solidificó pronto en forma cristalina, fué recristalizada en isopropanol, con lo cual se obtuvo 1-4-(bencil)-7-fenoxi-7-propan-2-ona pura, de punto de fusión 51-52°C.
10. se excluyó el disolvente por completo, en vacío. La cetona bruta, que solidificó pronto en forma cristalina, fué recristalizada en isopropanol, con lo cual se obtuvo 1-4-(bencil)-7-fenoxi-7-propan-2-ona pura, de punto de fusión 51-52°C.

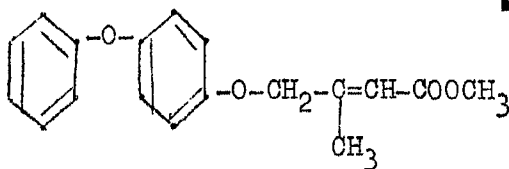
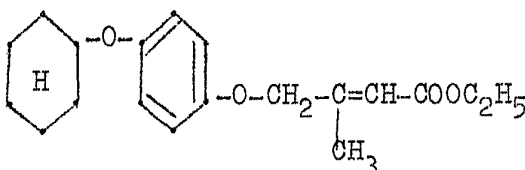
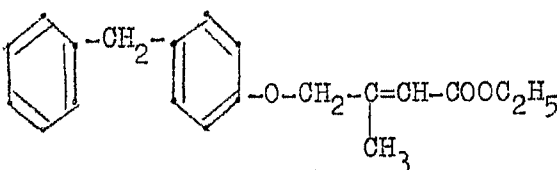
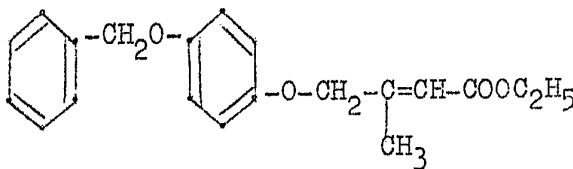
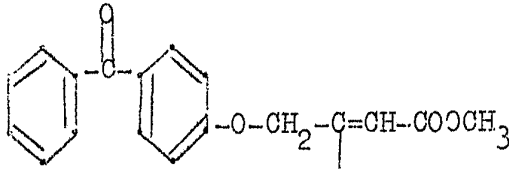
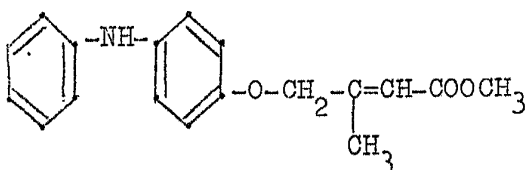
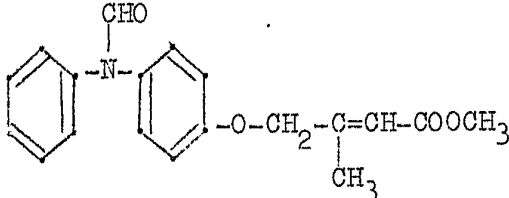
De manera completamente análoga pueden prepararse, a partir de

15. se, a partir de
- éter 4-propargiloxi-difenílico ( $n_D^{20} = 1,5825$ ) o respectivamente
  - 4-propargiloxibenzofenona (punto de fusión: 72-73°C) o respectivamente
20. - 2-4-(fenoxi)-7-fenoxi-7-3-butina (punto de fusión: 53-54°C)
- las cetonas, empleadas como productos intermedios:
- 1-4-(fenoxi)-7-fenoxi-7-propan-2-ona (punto de fusión: 47-48°C) o respectivamente
  - 1-4-(bencil)-7-fenoxi-7-propan-2-ona (punto de fusión: 51-52°C) o respectivamente
25. - 2-4-(fenoxi)-7-fenoxi-7-butan-3-ona (punto de fusión: 36-37°C).

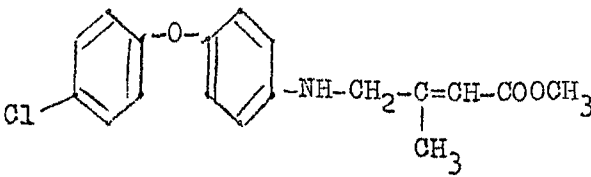
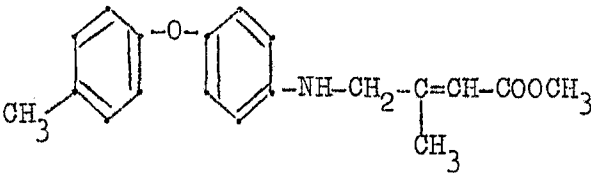
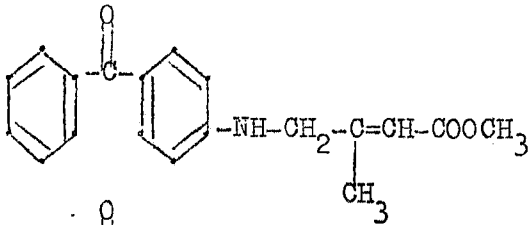
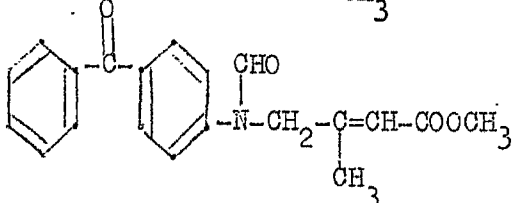
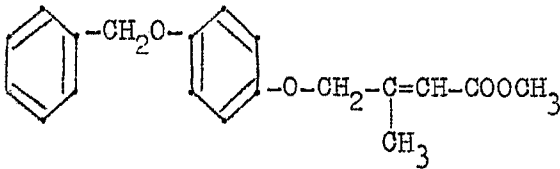
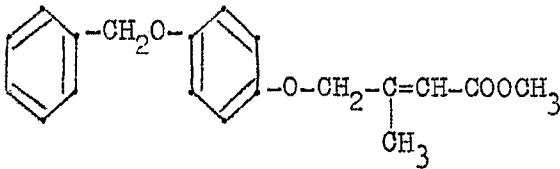
De manera análoga a la descrita en los Ejemplos 1 a 4 se preparan también los compuestos siguientes:



414565

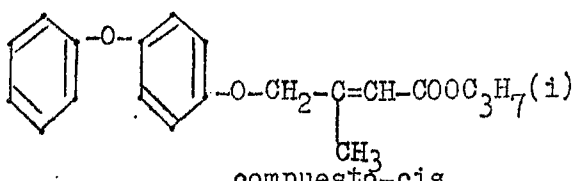
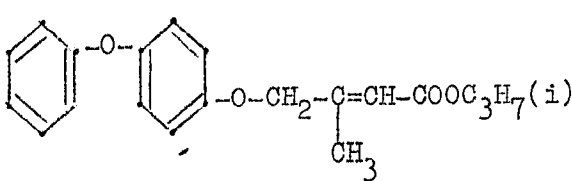
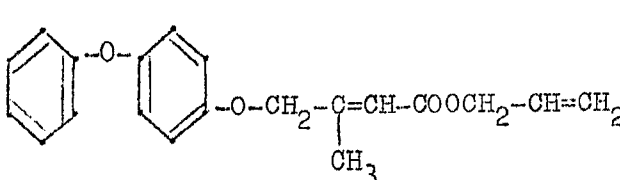
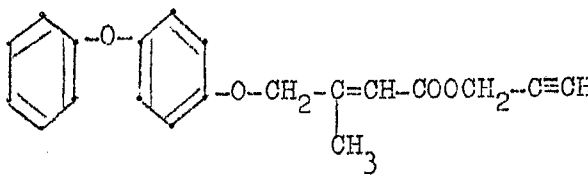
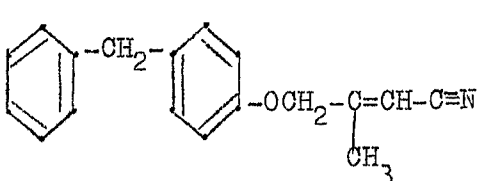
5.  p.f.: 55-56°C
10.  p.f.: 46-48°C  
compuesto trans
15.  n<sub>D</sub><sup>20</sup> : 1,5560  
± 80% trans + ± 20% cis
20.  p.f.: 74-76°C
25.  p.f.: 105-107°C
30.  p.f.: 65-67°C
35.  p.f.: 101-102°C

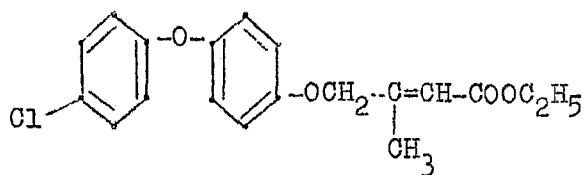


5.   $n_D^{20}$  : 1,5955
10.   $n_D^{20}$  : 1,5884  
p. f. : 68-69°C
15.   $n_D^{20}$  : 1,5884  
p. f. : 100-102°C
20.   $n_D^{20}$  : 1,5884  
p. f. : 110-112°C
25.   $n_D^{20}$  : 1,5553
25.   $n_D^{20}$  : 1,5624

414565

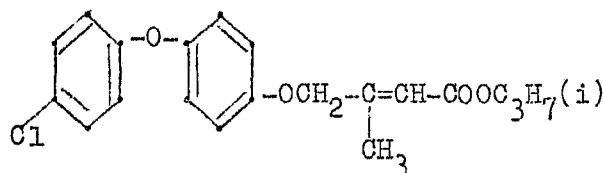


5.   $n_D^{20} : 1,5470$   
compuesto-cis
10.   $n_D^{20} : 1,5522$   
compuesto-trans
15.   $n_D^{20} : 1,5571$
20.   $n_D^{20} : 1,5640$
25.   $n_D^{20} : 1,546$



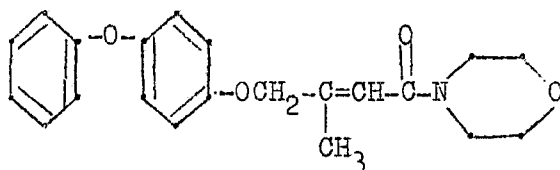
p. f. : 117-119°C

5.



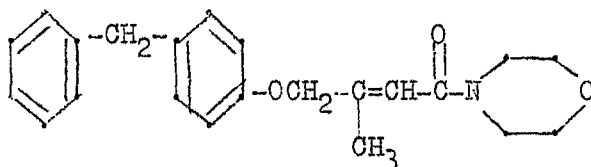
$n_D^{20}$  : 1,5888

10.



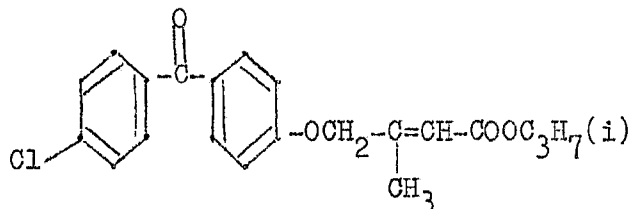
$n_D^{20}$  : 1,5294

15.



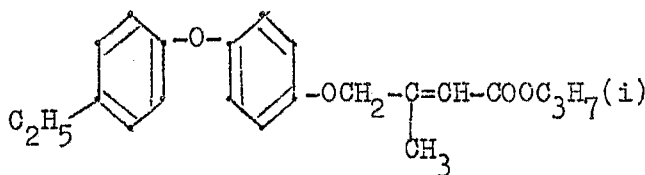
p. f. : 59-62°C

20.

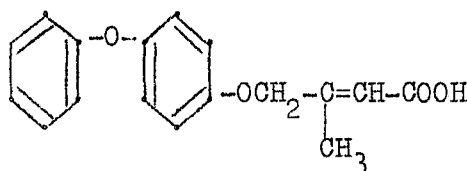


$n_D^{20}$  : 1,5328

25.



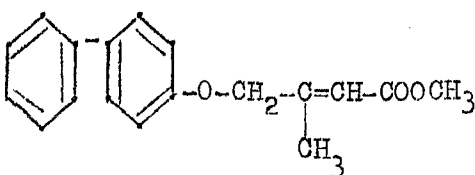
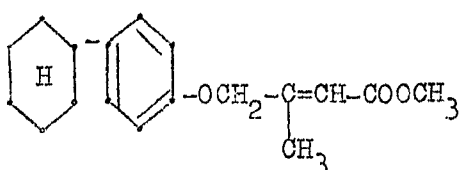
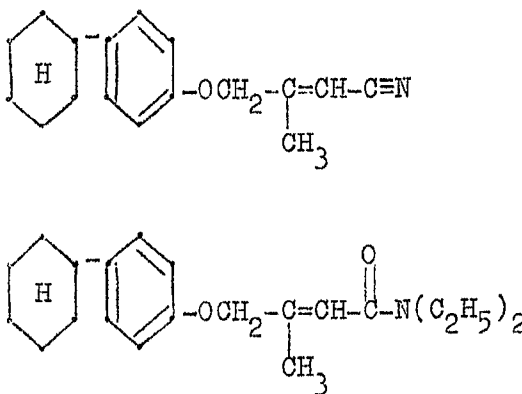
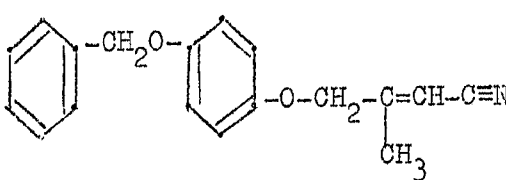
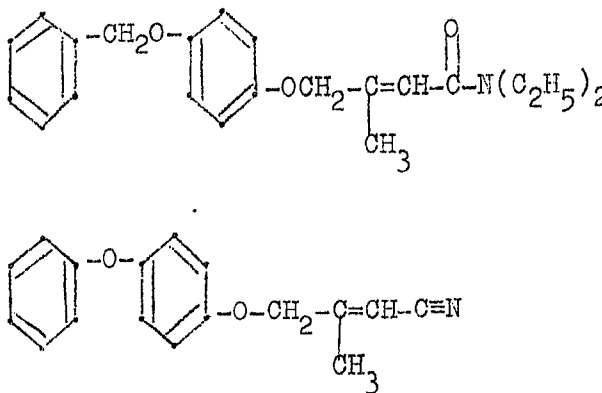
$n_D^{20}$  : 1,5732

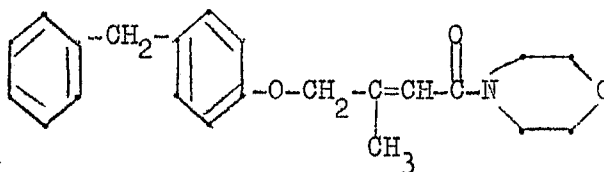


p. f. : 45-47°C

414565



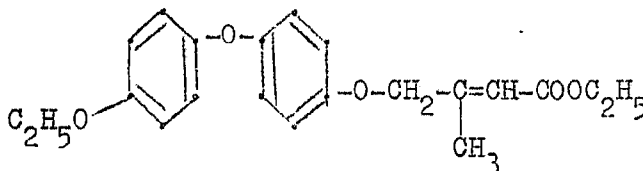
5.  p.f.: 49-50°C
10.  p.f.: 69-70°C
15.  p.f.: 80-81°C
20.  p.f.: 101-104°C
25.  p.f.: 64-66°C
- $n_D^{20}$  : 1,5732



$n_D^{20}$  : 1,5815

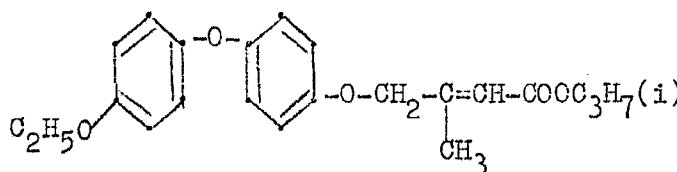
compuesto cis

5.



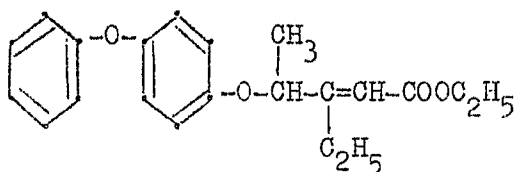
p.f.: 63-65°C

10.



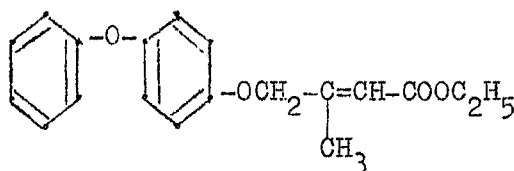
p.f.: 56-57°C

15.



p.f.: 45-47°C

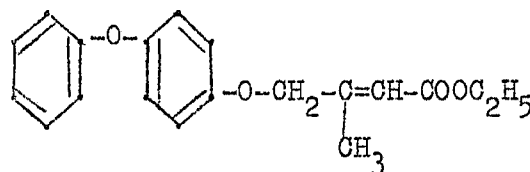
20.



$n_D^{20}$  : 1,5428

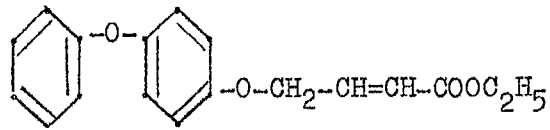
compuesto cis

25.



$n_D^{20}$  : 1,5623

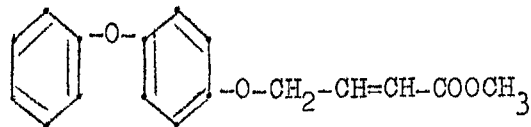
compuesto trans



$n_D^{20}$  : 1,5613

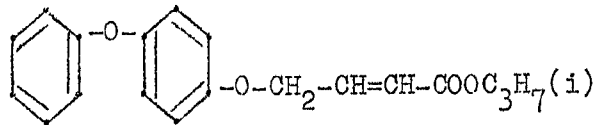
compuesto trans

5.



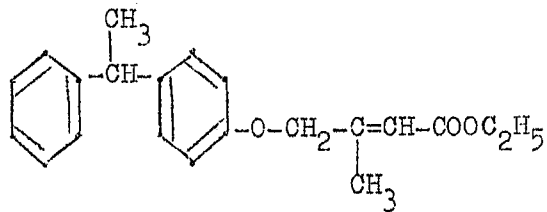
p.f. : 65-66°C

10.



p.f. : 73-75°C

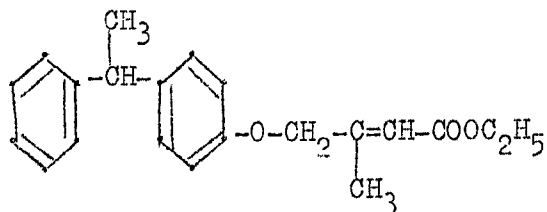
15.



$n_D^{20}$  : 1,5580

compuesto trans

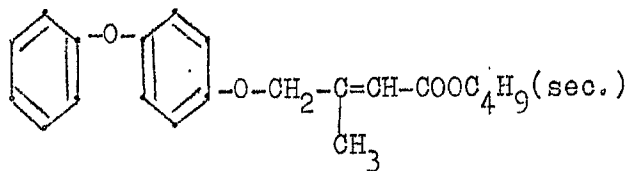
20.



$n_D^{20}$  : 1,5538

compuesto cis

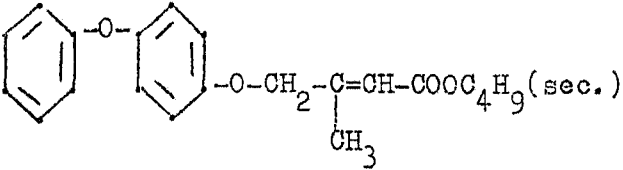
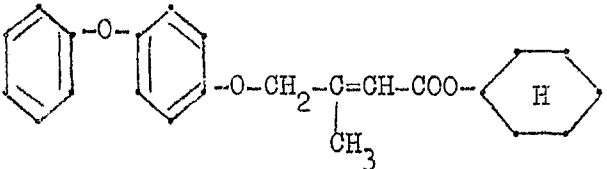
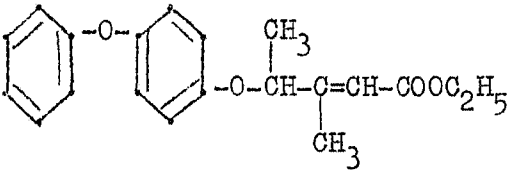
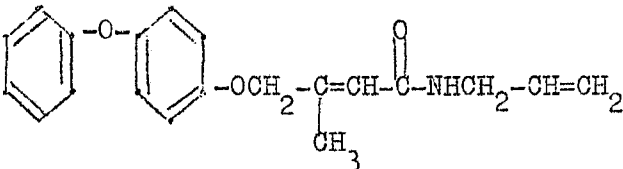
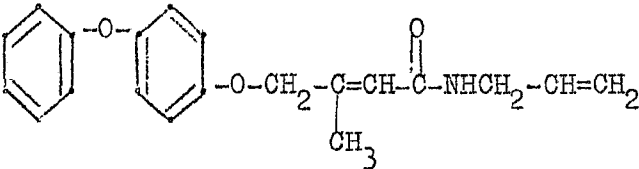
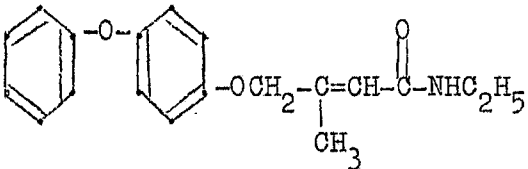
25.



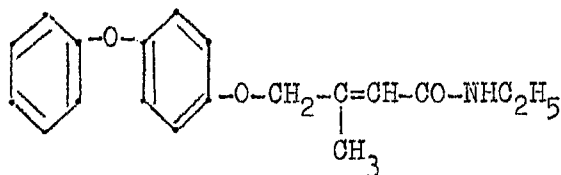
$n_D^{20}$  : 1,5480

compuesto trans



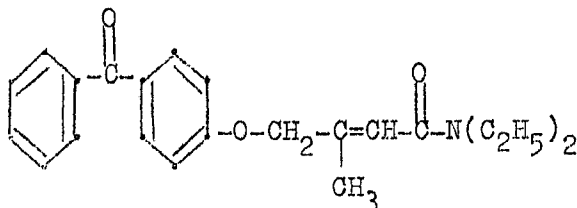
5.   $n_D^{20} : 1,5455$   
compuesto cis
10.   $n_D^{20} : 1,5588$
10.   $n_D^{20} : 1,5535$
15.  p. f. : 86-87°C  
compuesto trans
20.   $n_D^{20} : 1,5734$   
compuesto cis
25.  p. f. : 95-96°C  
compuesto trans

414565

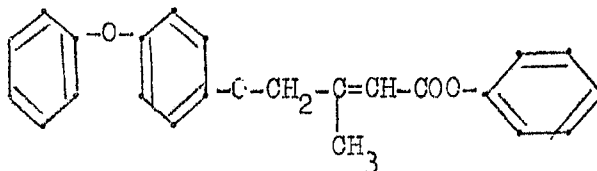


$n_D^{20}$  : 1,5771

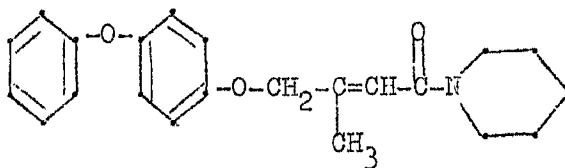
compuesto cis



p.f.: 78-80°C

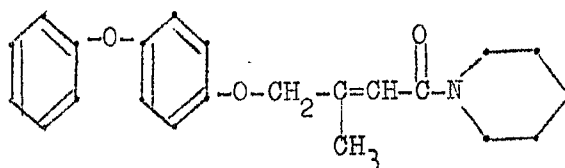


$n_D^{20}$  : 1,5892



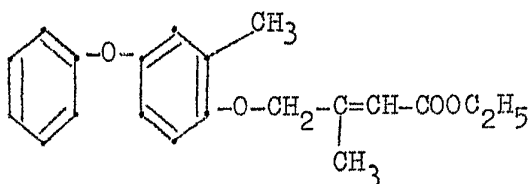
p.f.: 74-75°C

compuesto trans



p.f.: 30°C

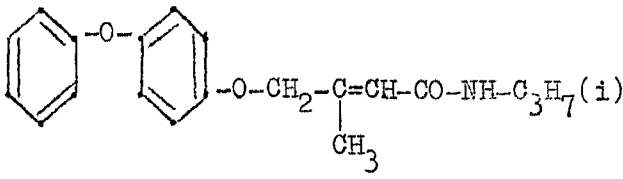
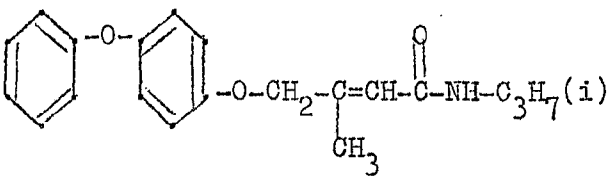
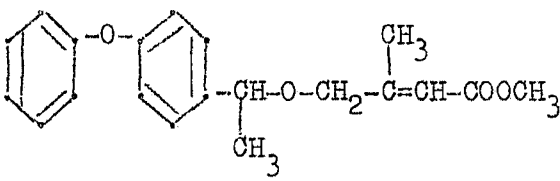
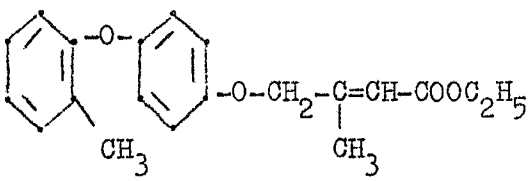
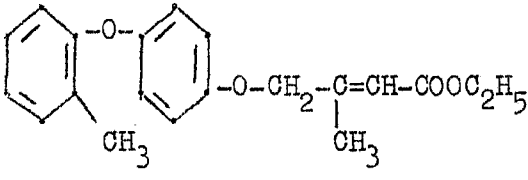
compuesto cis

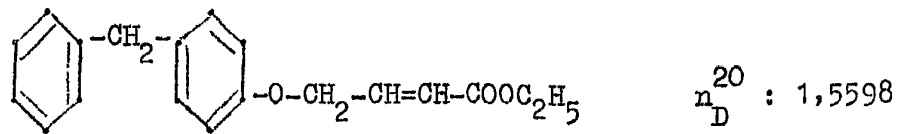


p.f.: 46-48°C

41 4 565 9

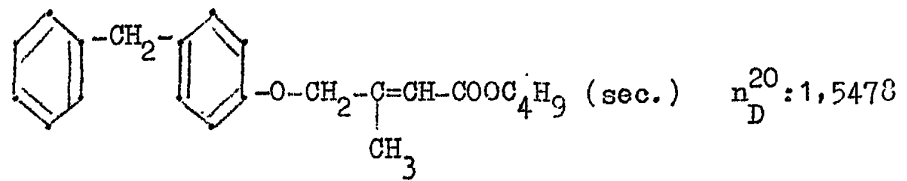


5.   $\text{p.f.} : 91-93^{\circ}\text{C}$   
compuesto cis
10.   $\text{p.f.} : 112-114^{\circ}\text{C}$   
compuesto trans
15.   $n_{\text{D}}^{20} : 1,5570$
20.   $n_{\text{D}}^{20} : 1,5530$   
compuesto cis
25.   $n_{\text{D}}^{20} : 1,5588$   
compuesto trans



compuesto trans

5.



10.

Ejemplo 5

A) Acción tópica sobre larvas de *Dysdercus fasciatus*

Se trataron tópicamente con soluciones acetónicas de materia activa 10 larvas de *Dysdercus fasciatus* que se hallaban a 8-10 días antes de la muda de adultos. Se mantuvieron luego las larvas a 28°C y 80-90% de humedad relativa del aire, recibiendo como alimento trituración de semillas de algodón maceradas previamente. Al cabo de unos 10 días, o sea tan pronto como se hubo realizado la muda de adultos de los animales de control, se investigó en los animales de experimentación el número de adultos normales.

15.

20.

B) Acción por contacto sobre larvas de *Dysdercus fasciatus*

Se depositó con pipeta en una cubeta Alu una cantidad determinada de una solución acetónica de materia activa al 0,1% (correspondiente a 10 mg de substancia activa por m<sup>2</sup>).

25.

Después de la evaporación de la acetona, en la cubeta tratada, que contenía alimento y guata húmeda, se depositaron 10 larvas de *Dysdercus fasciatus* en el quinto



estadio. Se cubrió la probeta con una tapa con perforaciones y al cabo de unos 10 días, o sea tan pronto como se hubo realizado la muda de adultos de los animales de control, se investigó en los animales de experimentación el número de adultos normales.

5.

Los compuestos según los Ejemplos 1 a 4 manifestaron buena acción en las pruebas A y B anteriores.

Ejemplo 6

Acción tópica sobre crisálidas de Dermestes lardarius.

10.

Se trataron tópicamente con soluciones de materia activa en acetona 10 crisálidas frescas de Dermestes lardarius cada vez. Luego se mantuvieron las crisálidas a 28°C y 80-90% de humedad relativa del aire. Al cabo de unos 10 días, o sea tan pronto como los animales de control hubieron salida en forma de imagos de la envoltura de crisálidas, se investigó en los animales de experimentación el número de adultos normales.

15.

Los compuestos según los Ejemplos 1 a 4 mostraron buena acción en esta prueba.

20.

Ejemplo 7

Acción por contacto sobre larvas de Aedes aegypti

25.

En un vaso que contenía una solución de la sustancia activa (concentración: 5 ppm) se depositaron alrededor de 20 larvas de dos días del mosquito de la fiebre amarilla (Aedes aegypti). Luego se cubrió el vaso con una tapa perforada. Cuando se hubo cumplido la muda a adultos de los animales de control, se investigaron los animales de experimentación y se determinó el número porcentual de adultos normales en comparación con los controles.



Los compuestos según los Ejemplos 1 a 4 mostraron buena acción en esta prueba.

Ejemplo 8

Acción por contacto sobre crisálidas de Tenebrio molitor

5. En una cubeta de Alu se depositó con pipeta una cantidad determinada de una solución de materia activa al 0,1% en acetona, correspondiente a 10 mg de substancia activa por m<sup>2</sup>, y se distribuyó uniformemente.

10. Después de la evaporación de la acetona, se colocaron sobre la superficie tratada 10 crisálidas recién mudadas y se cubrió la cubeta con una tapa perforada.

15. En cuanto los animales de control hubieron salido en forma de imagos de la envoltura de crisálidas, se investigó en los animales de experimentación el número de adultos normales.

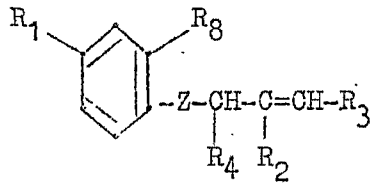
Los compuestos según los Ejemplos 1 a 4 mostraron buena acción en esta prueba.

REIVINDICACIONES

20. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas nº 7011/72 del 10 de mayo de 1972, nº 14255/72 del 29 de septiembre de 1972 y nº 4567/73 del 29 de marzo de 1973.

25. 1.- Procedimiento para preparar derivados de fenilo substituídos, constituyentes de la materia activa en agentes antiparasitarios, que presentan la fórmula general

414565

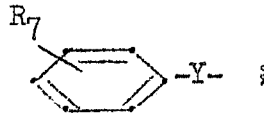


5.

en la que

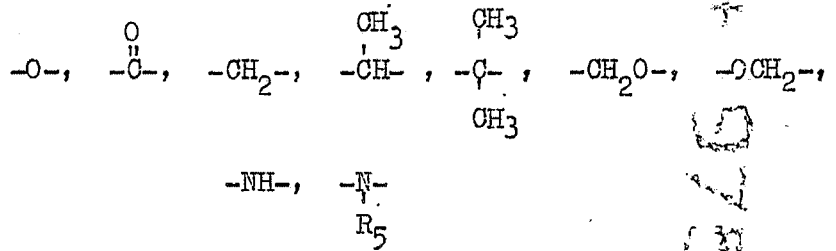
$R_1$  significa ciclohexilo, ciclohexiloxilo o el grupo

10.



Y significa

15.



o enlace directo;

20.

Z significa  $\begin{array}{c} R_6 \\ | \\ -\text{O}-, \quad -\text{NH}-, \quad -\text{N}- \quad \text{ó} \quad -\text{CHO}- \\ | \\ R_5 \end{array}$

(donde el grupo  $\begin{array}{c} R_6 \\ | \\ -\text{CH}- \\ | \\ R_5 \end{array}$  está unido al núcleo fenílico);

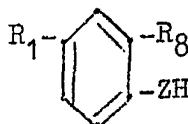
25.

$R_2$  significa hidrógeno o alquilo de  $C_1-C_3$ ;  
 $R_3$  significa  $-\text{COOH}$ , (alcoxilo de  $C_1-C_5$ )-carbonilo, (alqueniloxilo de  $C_3-C_5$ )-carbonilo, (alquini-  
loxilo de  $C_3-C_5$ )-carbonilo, ciclohexiloxicar-  
bonilo, fenoxicarbonilo, (halogenalqueniloxi-  
lo de  $C_3-C_5$ )-carbonilo, el grupo ciano o un

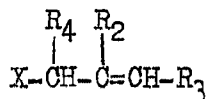


5. grupo de carbamilo monosustituído o disustituído por alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, alqueno de C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> ó alquino de C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> (donde los sustituyentes del grupo carbamílico, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, forman un anillo heterocíclico saturado, pentagonal o hexagonal, que puede contener todavía un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o bien otro átomo más de nitrógeno);

10. R<sub>4</sub> significa hidrógeno, metilo o etilo;  
 R<sub>5</sub> significa alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, formilo o acetilo;  
 R<sub>6</sub> significa hidrógeno o alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>;  
 R<sub>7</sub> significa hidrógeno, halógeno, alcóxido de C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> o alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>; y  
 15. R<sub>8</sub> significa hidrógeno, halógeno, metilo o etilo, caracterizado por hacerse reaccionar un compuesto de la fórmula



20. en presencia de una base, con un compuesto de la fórmula

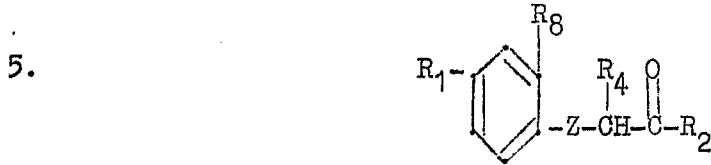


donde

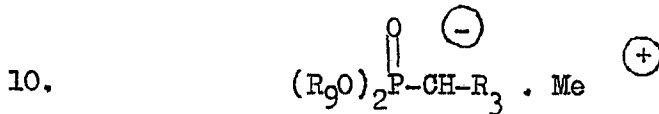
25. Z y R<sub>1</sub> hasta R<sub>8</sub> tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes, mientras que X representa halógeno (en particular, cloro o bromo).



2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en una variante del mismo se hace reaccionar un compuesto de la fórmula



con un compuesto de la fórmula



donde

Z y R<sub>1</sub> hasta R<sub>8</sub> tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes;

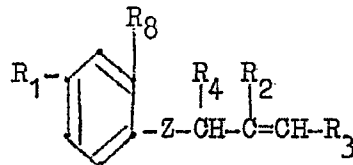
R<sub>9</sub> representa alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, fenilo ó p-clorofenilo; y

15.

Me representa un metal alcalino o alcalinotérreo.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque especialmente para preparar los compuestos de la fórmula general

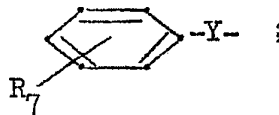
20.



cuando

25.

R<sub>1</sub> significa ciclohexilo, ciclohexiloxilo o el grupo



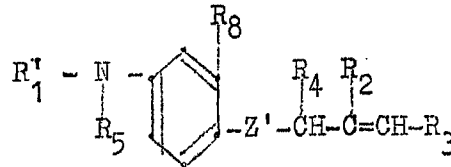
*Handwritten signature or scribble at the bottom left of the page.*



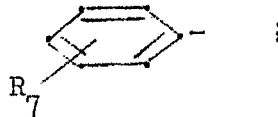


C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, alquínilo de C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> ó ciclohexilo, en presencia de una base.

- 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que para preparar compuestos de la fórmula general, que particularmente presentan la estructura
- 5.



- 10. en la que R<sub>1</sub>' significa ciclohexilo o el grupo



- 15. Z' significa -O-, -N- ó -CHO-  

$$\begin{array}{c}
 | \\
 R_5
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 | \\
 R_6
 \end{array}$$
 (donde el grupo -OH- está ligado al núcleo fenílico); R<sub>6</sub>

- 20. R<sub>2</sub> significa hidrógeno, metilo o etilo ,
- R<sub>3</sub> significa COOH, (alcoxilo de C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-carbonilo, (alqueniloxilo de C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>)-carbonilo, (alquinoxilo de C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>)-carbonilo, ciclohexiloxycarbonilo, fenoxycarbonilo, (halogenalqueniloxilo de C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>)-carbonilo, el grupo ciano o un grupo de carbamilo insustituído o bien mono sustituido o disustituido por alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, alquénilo de C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> ó alquínilo de
- 25.

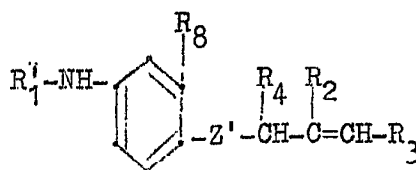


5.  $C_3-C_5$  (donde los substituyentes del grupo carbamoílico, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, forman un anillo heterocíclico saturado, pentagonal o hexagonal, que puede contener todavía un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o bien otro átomo más de nitrógeno);

- $R_4$  significa hidrógeno, metilo o etilo;
- $R_5$  significa alquilo de  $C_1-C_3$ , formilo o acetilo;
- 10.  $R_6$  significa hidrógeno o alquilo de  $C_1-C_3$ ;
- $R_7$  significa hidrógeno, halógeno, alcoxilo de  $C_1-C_5$  o alquilo de  $C_1-C_5$ ; y
- $R_8$  significa halógeno, metilo o etilo,

se hace reaccionar un compuesto de la fórmula

15.

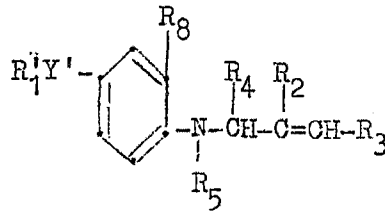


en la que

20.  $R_1^1, R_2$  hasta  $R_8$  y  $Z'$  tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes, con un reactivo acilante o bien con un agente de alquilación.

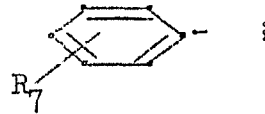
5.- Procedimiento según la reivindicación 1,

25. caracterizado en que para preparar compuestos de la fórmula general, cuando éstos presentan la estructura



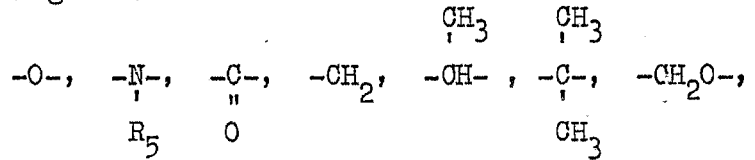
5. en la que

$R_1$  significa ciclohexilo o el grupo



10.

Y' significa



15.

$-\text{OCH}_2-$   
o enlace directo;

$R_2$  significa hidrógeno, metilo o etilo;

$R_3$  significa COOH, (alcoxilo de  $C_1-C_5$ )-carbonilo, (alqueniloxilo de  $C_3-C_5$ )-carbonilo, (alquini-  
loxilo de  $C_3-C_5$ )-carbonilo, ciclohexiloxicar-

20.

bonilo, fenoxicarbonilo, (halogenalqueniloxilo de  $C_3-C_5$ )-carbonilo, el grupo ciano o un grupo carbamoílico insustituído o bien monosubsti-

25.

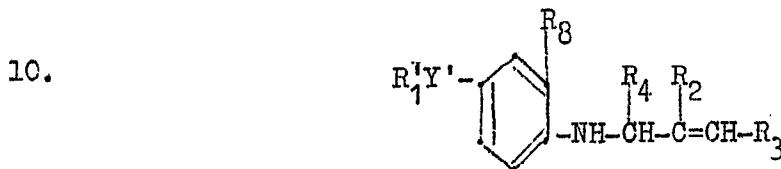
tuído o disubstituído por alquilo de  $C_1-C_5$ , alquenilo de  $C_3-C_5$  o alquini-  
lo, de  $C_3-C_5$  (donde los substituyentes del grupo carbamoílico, jun-  
to con el átomo de nitrógeno al que están uni-  
dos, forman un anillo heterocíclico saturado,  
pentagonal o hexagonal, que puede contener un



átomo más de nitrógeno);

- R<sub>4</sub> significa hidrógeno, metilo o etilo;
- R<sub>5</sub> significa alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, formilo o acetilo;
- R<sub>6</sub> significa hidrógeno o alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>;
- 5. R<sub>7</sub> significa hidrógeno, halógeno, alcoxilo de C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> o alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>; y
- R<sub>8</sub> significa halógeno, metilo o etilo,

se hace reaccionar un compuesto de la fórmula



en la que

15. R<sub>2</sub> hasta R<sub>8</sub>, Y' y R<sub>1</sub> tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes, con un reactivo acilante o bien con un agente de alquilación.

6.- Procedimiento para preparar derivados de fenilo sustituido.

20. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 59 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 9 Mayo 1973

P.A.

JAIMESERN  
 P. P.  
  
 Firmado: JOSE L. MCRA

MLA.