

424853

25 OCT



P.- 57.226

C-9160-SP

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.: CO7D, A01N
CO7D, A01N

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de UNION CARLSIDE CORPORATION

entidad norteamericana

establecida en 270 Park Avenue, Nueva York, Nueva York,
10017, Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER COMPUESTOS UTILES
EN AGRICULTURA"

(Clase Internacional CO7d, A01n)

27 FEB 1975

alcoxi o alcanosulfenilo inferior sustituido con halógeno, con la condición de que cuando R_1 es alcoxi inferior, alcanoflo inferior o alcanosulfenilo inferior sustituido con halógeno, R_2 es hidrógeno o alcoholo inferior;

R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 y R_8 pueden ser iguales o diferentes y pueden ser hidrógeno, alcoholo, alquenilo, alcoxialcoholo, alcoholtilioalcoholo, alcoholisulfenilalcoholo o alcoholisulfonilalcoholo, con la condición de que ningún grupo sustituyente puede contener más de seis átomos de carbono;

X e Y pueden ser O, S, SO o SO_2 con la condición de que X ó Y es O y que cuando X es O, Y es distinto de O y cuando Y es O, X es distinto de O; y

n es 0 ó 1.

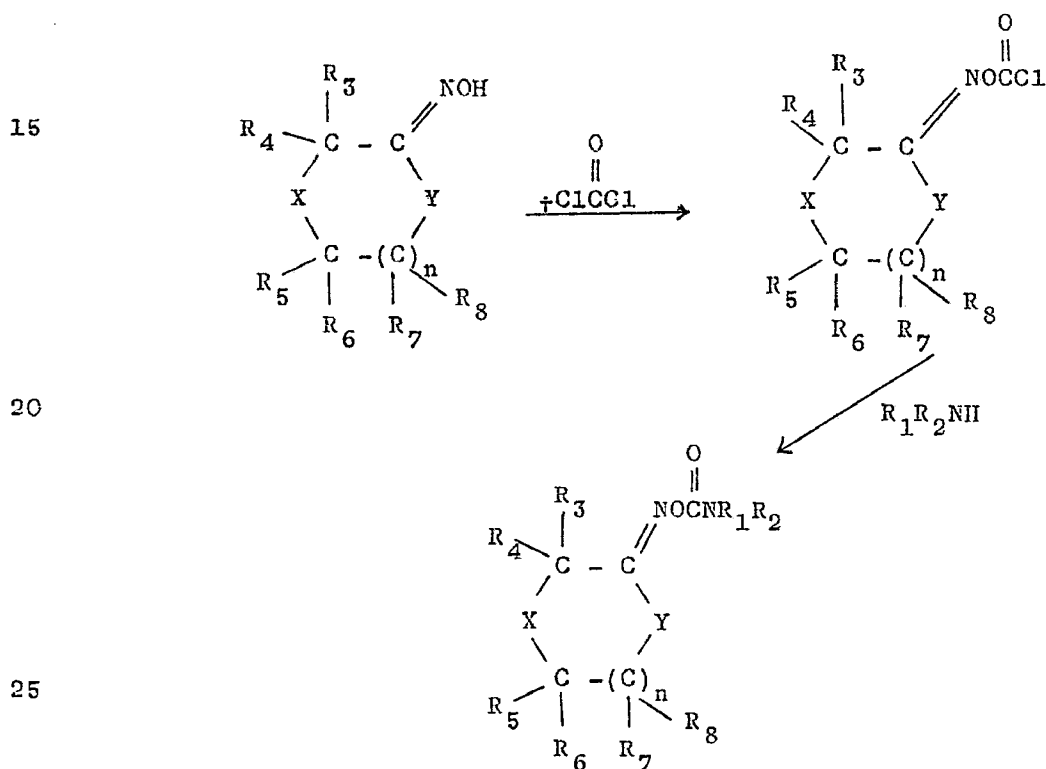
Se apreciará que las nuevas composiciones de esta invención pueden existir en dos formas isómeras por lo menos. En la configuración "sin" el átomo de oxígeno de la función oximino está en el mismo lado del doble enlace oximino como el heteroátomo Y en la fórmula genérica antes indicada, mientras que en la configuración "anti", el átomo de oxígeno está en el lado opuesto de la función oximino. Ambos isómeros están comprendidos dentro de la extensión de la presente invención, sin embargo, son preferidos los isómeros "sin" debido



a su mayor actividad biológica.

Estas composiciones con grados variables de
eficacia son útiles para combatir insectos, ácaros y
nemátodos. En general, las composiciones que tienen el
5 mayor grado de actividad pesticida son aquéllas en las
que el número total de átomos de carbono reunidos en
los sustituyentes R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 y R_8 no excede de
diez átomos de carbono aproximadamente.

Las nuevas composiciones de esta invención
10 pueden ser preparadas de modo conveniente según el es-
quema general de reacción que figura seguidamente:

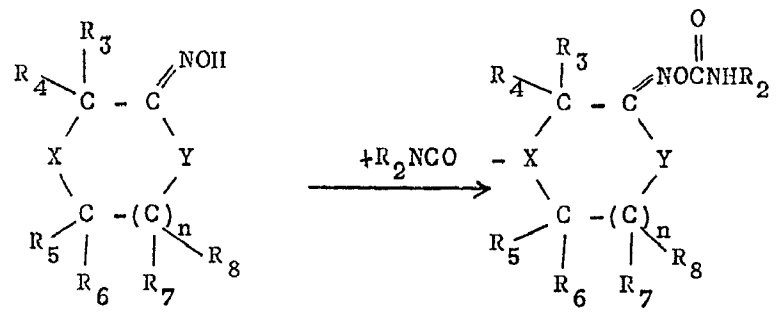




donde $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, X, Y$ y n son como se ha descrito anteriormente.

Las composiciones de esta invención en que R_1 es hidrógeno pueden ser preparadas haciendo reaccionar el apropiado precursor de oxima con un isocianato según el esquema general de reacción siguiente:

10



15

donde $R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, X, Y$ y n son como se ha definido anteriormente.

20

Las composiciones de esta invención pueden ser preparadas también haciendo reaccionar una composición de haluro de carbamoflo sustituida apropiadamente con una composición de oximino, oxatolano u oxatina.

25

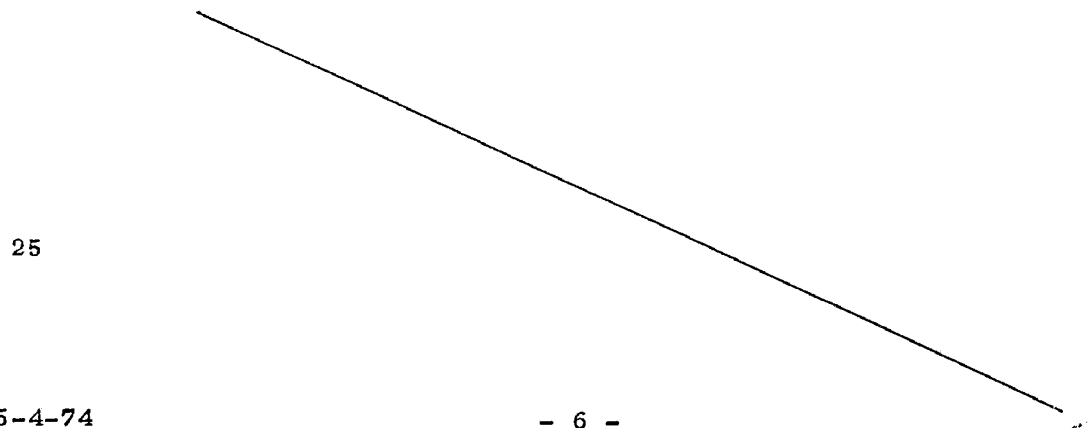
Las composiciones de esta invención en las



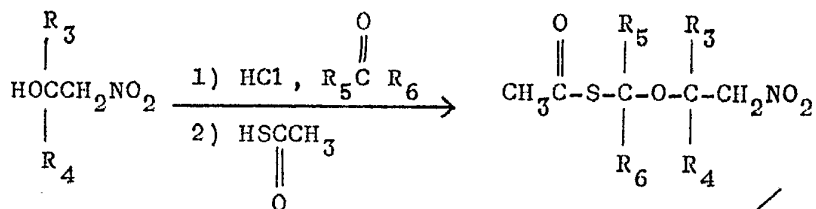
que X e Y es SO o SO₂ pueden ser preparadas convenientemente mediante oxidación selectiva de la correspondiente composición de oxatiano u oxatiolano con ácido peracético. De modo semejante los compuestos en que
5 cualquiera de R₁ a R₈ es alcohilsulfinilalcohilo inferior o alcohilsulfonilalcohilo inferior pueden ser preparados mediante oxidación de la función alcohilalcohilo inferior correspondiente en un punto apropiado en el procedimiento de síntesis que conduce a tal compuesto.
10

Las composiciones de esta invención en que R₂ es alcanofilo, pueden ser separadas convenientemente haciendo reaccionar el correspondiente compuesto carbamiloximino en que R₂ es hidrógeno con un haluro o anhídrido de un ácido alcanoico.
15

Los compuestos precursores de oxima pueden ser preparados de diversos modos incluyendo las síntesis ilustradas mediante los esquemas generales de reacción que figuran a continuación, que conducen al precursor de exatiolano.
20

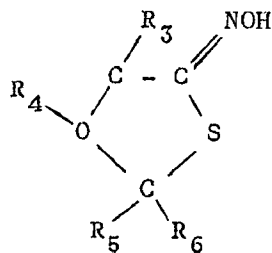


27



5

NaOH



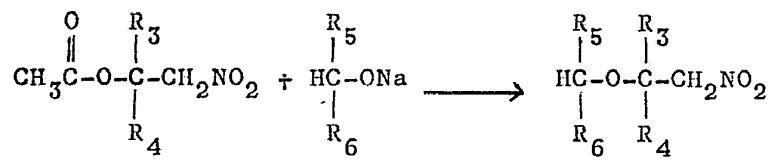
10

15

Alternativamente pueden ser preparados precursores de oxatiolano del siguiente modo:

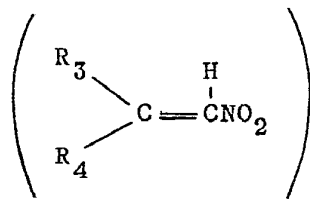
20

25



5

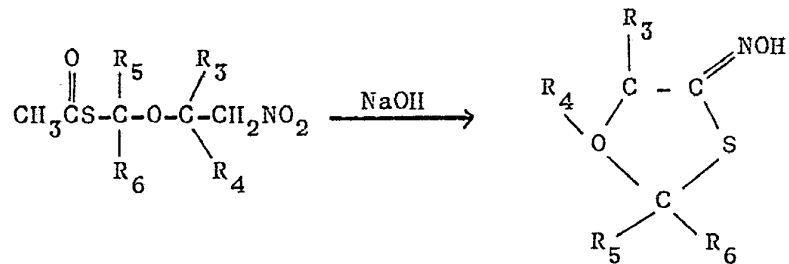
or



1) Cl₂

2) HSCCH₃

10

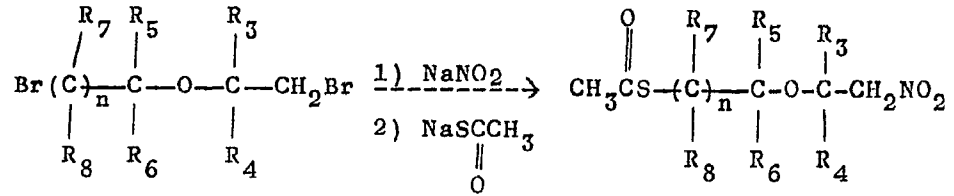


15

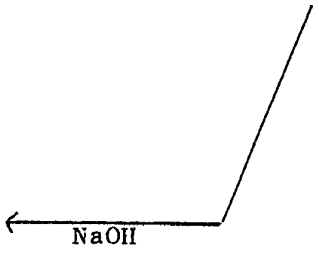
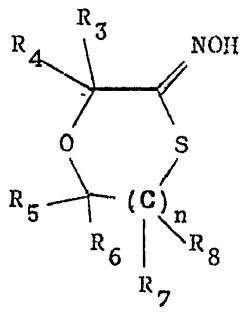
Los precursores de 3-oximino-1,4-oxatiano pueden ser preparados mediante el método siguiente:

20

25



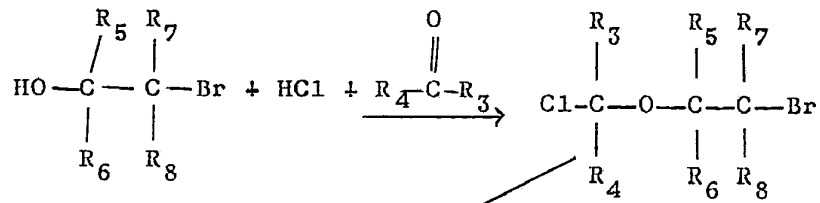
5
5



10
10
15

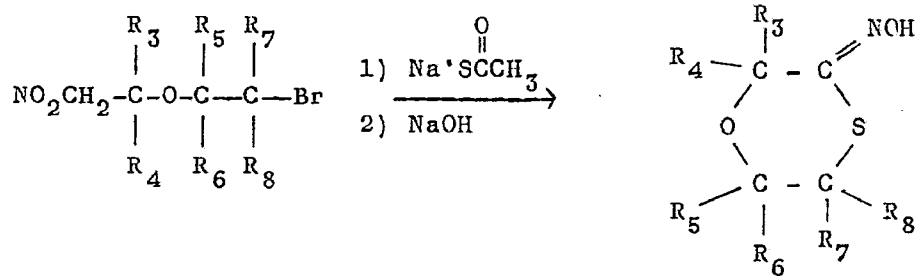
Los precursores de 3-oximino-1,4-oxatiano pueden ser preparados también del siguiente modo:

20
25



5

CH_3NO_2 , BASE



10

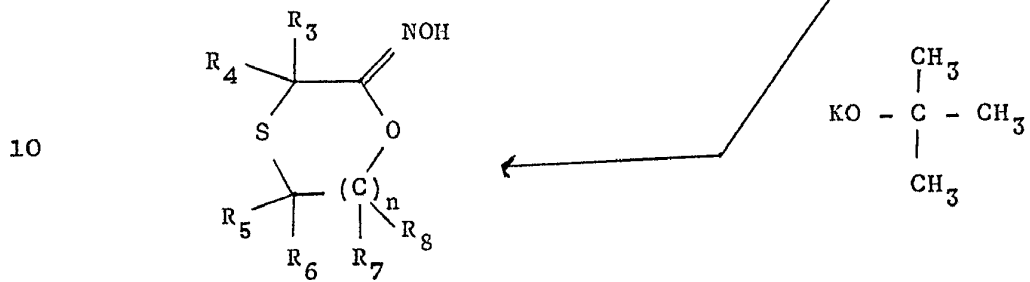
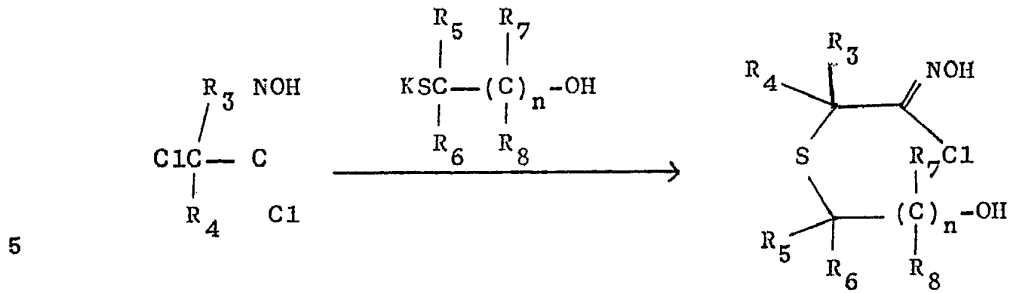
15

El 2-oximino-1,4-oxatiano y precursores pueden ser preparados mediante el método siguiente:

20

25

27-307



15 En cada uno de los esquemas generales de reacción anteriores $R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8$ y n son como se ha definido anteriormente.

20 Los ejemplos específicos que figuran a continuación se proporcionan para ilustrar más particularmente el modo en que pueden ser preparadas las nuevas composiciones de esta invención.

25



EJEMPLO I

PREPARACION DE 4-(METILCARBAMOILOXIMINO)-1,3-OXATIOLOANO

(Formas Sin y Anti)

5

A. Se hizo burbujear cloruro de hidrógeno seco a través de una suspensión de 50 gramos de 2-nitroetanol, 16,5 gramos de paraformaldehído, y 15,2 gramos de cloruro de calcio que se agitó enfriado a 0-10° en un baño de hielo. Cuando había sido absorbido exceso (más de un equivalente), se filtró la mezcla fría. La destilación en vacío proporcionó 2-clorometoxi-1-nitroetano, punto de ebullición 72° (0,1 mm).

10

15

Análisis : Calculado para $C_7H_6ClNO_3$:

C, 25,82; H, 4,30; Cl, 25,39;

N, 10,04.

Encontrado : C, 26,26; H, 4,60; Cl, 24,42;

N, 9,80.

20

25

B. Se mezclaron ácido tiolacético (22,8 gramos) y 41,7 gramos de 2-clorometoxi-1-nitroetano en 100 cc de tetrahidrofurano a temperatura ambiente y la solución transparente se calentó a reflujo durante dos horas. La solución se enfrió y se añadieron 25 gramos de piridina. Después de un periodo adicional de dos horas a reflujo, se filtró la mezcla y se eliminó el disolven



te del filtrado mediante evaporación por vacío. El residuo se tomó en éter, se lavó con solución acuosa al 5 por ciento de ácido clorhídrico y agua, se secó sobre sulfato magnésico y de nuevo se evaporó el disolvente.

5 La destilación en vacío proporcionó 24,7 g de 2-acetiltiltiometoxi-1-nitroetano, punto de ebullición 106-109° (0,2-0,5 mm); la estructura fué confirmada mediante análisis espectral.

10 C. Se agitaron fuertemente 171 ml de hidróxido sódico etanólico 1,68 N y un volumen igual de tolueno, a temperatura ambiente, y una solución de 25,8 gramos del tioacetato se disolvió en 25 ml de tolueno, vertiéndose gota a gota durante una hora (ligeramente exotérmico). Después de agitar a temperatura ambiente
15 durante tres horas, la mezcla se diluyó con agua y éter, y se añadió hasta pH = 4 una solución acuosa de ácido clorhídrico al 50%. Se separó la fase orgánica y se extrajo la fase acuosa con una segunda porción de éter. Ambas soluciones orgánicas se lavaron con solución saturada de sal que contenía bicarbonato sódico acuoso
20 al 5 por ciento, se secó sobre sulfato magnésico y se evaporó obteniéndose 16,5 gramos de 4-oximino-1,3-oxatolano crudo. Por recristalización en tolueno se obtuvo oxima pura, 10,1 gramos, punto de fusión 88,0 -
25 - 89,5°; la estructura fue confirmada mediante análisis espectral.



27

Análisis: Calculado para $C_3H_5NO_2S$:

C, 30,25; H, 4,20; N, 11,76; S, 26,9.

Encontrado:

C, 30,22; H, 4,50; N, 11,59; S, 27,1.

5 D. Se cargó a un frasco de presión una cantidad de 5,78 g de la oxima con 7,5 ml de isocianato de metilo, 4 gotas de diacetato de dibutilestaño y 150 ml de éter etílico. Después de dejar en reposo durante el fin de semana se habían depositado cristales en el fondo del reactor. Por recristalización en éter isopropílico/ acetato de etilo 5/1 se obtuvo 4-(metilcarbamoiloxi-
10 mino)-1,3-oxatiolano, puro, (isómero sin), punto de fusión 100,1 - 101,5°; la estructura fue confirmada por IR y RMN.

15 Análisis: Calculado para $C_5H_8N_2O_3S$:

C, 34,08; H, 4,57; N, 15,89; S, 18,19.

Encontrado: C, 34,03; H, 4,94; N, 15,82; S, 18,1.

Se aisló el isómero anti mediante cromatografía en columna seca (Gel de Sílice G, acetato de etilo 30
20 por ciento, benceno 70 por ciento) de las aguas madres procedentes de la recristalización. Tenía un punto de fusión de 138-140°; la RMN y la espectrofotometría IR confirmaron la estructura y ausencia de contaminación con el isómero sin.

25 Medida de masa de alta resolución: Teórica:



176,0255597; Observada: 176,025514.

EJEMPLO II

5 PREPARACION DE 4-(METILCARBAMOILOXIMINO)-2-METIL-1,3-OXATIO-
LANO

(Formas Sin y Anti)

A. Se cloroalcoholaron 50,0 gramos de 2-nitro-
etanol con 26,5 gramos de acetaldehido y exceso de cloru-
10 ro de hidrógeno conforme al procedimiento del Ejemplo I.
El éter cloroalcohílico crudo resultante se hizo reaccio-
nar con 49 gramos de ácido tiolacético y después con 48
ml de piridina y se destiló en vacío obteniéndose una
fracción que tenía un punto de ebullición de 91-94º
15 (0,03 mm). Esta fracción, 24,1 gramos, tenía aproximada-
mente 75 por ciento de éter 2-nitroetil-1'-acetiltioetí-
lico y se usó sin purificación posterior en la siguiente
etapa de la síntesis.

B. Se hizo reaccionar una cantidad de 23,0 gra-
20 mos del derivado de tiolacetato con 142 ml de hidróxido
sódico 1,68N en etanol absoluto en 142 ml de tolueno, a
temperatura ambiente durante dieciseis horas. Operando
de forma convencional se obtuvieron 13 gramos de un acei-
te oscuro de 4-oximino-2-metil-1,3-oxatiolano crudo. El
25 análisis indicó que el producto crudo estaba constituido
por una mezcla de isómeros sin y anti y aproximadamente



27

por 10 por ciento de impurezas desconocidas. Los intentos de purificación mediante recristalización fallaron; los isómeros se resolvieron al estado de carbamatos.

5 C. Se hizo reaccionar una cantidad de 8,0 gramos de la oxima cruda con 8,0 ml de isocianato de metilo en presencia de diacetato de dibutilestano en éter etílico, obteniéndose 8,3 gramos de 4-(metilcarbamoiloximino)-2-metil-1,3-oxatiolano crudo. Este producto crudo contenía una proporción predominante de isómero anti. Por recristalización repetida en mezclas de éter isopropílico/acetato de etilo se obtuvo el isómero anti puro, punto de fusión 128-137° (con descomposición). Se confirmó una pureza de isómero de más del 95 por ciento.

15 Análisis: Calculado para $C_4H_7NO_2S$: C, 37,87;
H, 5,30; N, 14,7; S, 16,9.
Encontrado: C, 37,61; H, 5,08; N, 14,6;
S, 17,2.

20 D. El isómero sin no pudo recuperarse con facilidad de las aguas madres sin contaminación con isómero anti. La carbamoilación de 5,0 gramos de oxima cruda con isocianato de metilo en acetonitrilo en presencia de trietilamina, sin embargo, proporcionó 4-(metilcarbamoiloximino)-2-metil-1,3-oxatiolano crudo en el que predominaba el isómero sin. La recristalización repetida en mezclas de éter isopropílico/acetato de etilo proporcionó isómero sin puro, punto de fusión 77-79°.

15-4-74



Análisis: Calculado para $C_6H_{10}N_2O_3S$:

C, 37,87; H, 5,30; N, 14,7; S, 16,9.

Encontrado: C, 37,7; H, 5,08; N, 14,7; S, 17,3.

5

EJEMPLO III

PREPARACION DE 4-(METILCARBAMOILOXIMINO)-5-METIL-1,3-OXA-
TIOLANO

A. Una cantidad de 206 gramos de 1-nitro-2-pro-
panol se clorometiló con 60 gramos de paraformaldehido y
exceso de cloruro de hidrógeno conforme al procedimiento
indicado en el Ejemplo I. El éter clorometílico crudo re-
sultante se hizo reaccionar con 154 gramos de ácido tio-
lacético y después con 154 gramos de piridina, y se des-
tiló en vacío después de proceder como se describe en el
Ejemplo I, obteniéndose 123 gramos de 1-nitro-2-acetiltio-
metiloxi-propano; la estructura fue confirmada mediante
análisis espectral.

20

Análisis: Calculado para $C_6H_{11}NO_4S$:

C, 37,3; H, 5,74; N, 7,25.

Encontrado: C, 37,58; H, 5,59; N, 6,56.

25

B. Una cantidad de 131 gramos de 1-nitro-2-ace-
tiltiometiloxi-propano se hizo reaccionar con 835 ml de
una solución de hidróxido sódico etanólico 1,68 N, en 830
ml de tolueno a temperatura ambiente durante dieciseis
horas. Trabajando como se describe en el Ejemplo I y por
recristalización en tolueno se obtuvieron 50 gramos de
4-oximino-5-metil-1,3-oxatiolano, punto de fusión 80,5



-81,5%, 100% de isómero sin mediante análisis por RMN.

Análisis: Calculado para $C_4H_7NO_2S$:

C, 36,07; H, 5,30; N, 10,52; S, 24,07.

Encontrado: C, 36,3; H, 5,12; N, 10,40; S, 24,13.

5 C. Una cantidad de 4,3 gramos de 4-oximino-5-metil-1,3-oxatiolano se hizo reaccionar con 3,5 ml de isocianato de metilo en presencia de diacetato de dibutiltaño en éter etílico y se trabajó como se ha descrito en el Ejemplo I, obteniéndose 6 gramos de 4-(metilcarbamoiloximino)-5-metil-1,3-oxatiolano crudo. Por recristalización en éter isopropílico/acetato de etilo se obtuvo el isómero sin puro, punto de fusión 70,0-71,5°. La estructura fue confirmada mediante análisis espectral.

15 Análisis: Calculado para $C_6H_{10}N_2O_3S$:

C, 37,87; H, 5,30; N, 14,73; S, 16,86.

Encontrado: C, 37,64; H, 5,02; N, 14,6; S, 16,61

EJEMPLO IV

20 PREPARACION DE 4 (METILCARBAMOILOXIMINO) -2-PROPIL-5-METIL-1,3-OXATIOLANO

(ISOMEROS CIS Y TRANS)

25 A. Se preparó éter 1-metil-2-nitroetil-1'-acetiltiobutílico usando procedimientos similares a los descritos en los Ejemplos I y II, mediante cloroalcoholación

27.83



de 1-nitro-2-propanol con n-butiraldehido y cloruro de hidrógeno seguido de tratamiento del éter clorobutílico intermedio con ácido tiolacético y después piridina. El tratamiento de este éter nitroalcoholilaciltio en tolueno con hidróxido sódico etanólico como se ha descrito en el Ejemplo I proporcionó 4-oximino-2-propil-5-metil-1,3-oxatiolano constituido por una mezcla del Isómero A (los datos de RMN sugieren el Isómero Trans) y el Isómero B (RMN sugiere Cis). La trituración de 26 gramos de la mezcla de oxima, cruda, con 150 ml de hexano y filtración, proporcionó 3,0 gramos de Isómero A puro, punto de fusión 86-88°C.

Análisis: Calculado para $C_7H_{13}NO_2S$:

C, 47,98; H, 7,48; N, 7,99.

Encontrado: C, 47,55; H, 7,61; N; 7,93.

Una segunda cosecha, 4,0 gramos, punto de fusión 80,5-84°C; analizado (rmn): 90 por ciento de A/10 por ciento de B. La evaporación de las aguas madres proporcionó un aceite, 17,5 gramos, 20 por ciento de A/80 por ciento de B por rmn. Dado que esta muestra (en la que predominaba el isómero B) no pudo ser purificada posteriormente mediante recristalización directa, se reservó para la purificación posterior de impurezas no oxima. Una cantidad de 17 gramos de la muestra de oxima cruda que contenía predominantemente isómero B se hizo reaccionar con 30 ml



27

de trimetilclorosilano por agitación en 100 ml de piridina a 10° durante 30 minutos y después aproximadamente 18 horas a temperatura ambiente. Por filtración del cloruro de piridinio, evaporación, disolución en éter anhidro, desecación sobre sulfato magnésico, filtración, una segunda evaporación y destilación en vacío, se obtuvieron aproximadamente 9 gramos de 4-(trimetilsililoximino)-2-propil-5-metil-1,3-oxatiolano, punto de ebullición 61-63° (0,1 mm), constituido por 15 por ciento de Isómero A y 85 por ciento de Isómero B.

Análisis: Calculado para $C_{10}H_{21}NO_2Si$:

C, 48,54; H, 8,55; N, 5,66.

Encontrado: C, 48,6; H, 8,31; N, 5,33.

El éter trimetilsilílico se escindió cuantitativamente mediante mezcla con pequeñas adiciones de agua en etanol/tetrahidrofurano con agitación durante 18 horas a temperatura ambiente. Por evaporación de los disolventes, disolución en éter, lavado con salmuera, desecación sobre sulfato de magnesio, filtración y evaporación se obtuvieron 5,7 gramos de un aceite, oxima casi pura (mezcla), la proporción de isómeros permaneció sin cambio a partir de la del éter trimetilsilílico.

B. Ambas muestras, la de la oxima del isómero A y (por separado), la oxima del Isómero B predominante, fueron convertidas en los carbamatos de metilo correspon-



27 K.

dientes mediante reacción con isocianato de metilo en éter en presencia de diacetato de dibutilestano, según se ha descrito en el Ejemplo I. La recristalización de ambos productos en éter isopropílico proporcionó, en un caso, Isó-
5 mero A puro (la rmn sugiere que A es trans) punto de fusión 88,5-89,0°, y en el otro caso, Isómero B puro (la rmn sugiere cis), punto de fusión 59-61°.

Análisis: Calculado para $C_9H_{16}N_2O_3S$:

C, 46,53; H, 6,94; N, 12,06; S, 13,80.

10

Encontrado: C, 46,7; H, 6,93; N, 12,0; S, 14,52.

para A

Encontrado para B:

C, 46,3; H, 6,87; N, 11,9; S, 13,87

15

EJEMPLO V

PREPARACION DE 4-(METILCARBAMOILOXIMINO)-5-METOXIMETIL- -1,3 OXATIANOLANO

20

A. Se obtuvo metoxiacetaldehido anhidro a partir de una solución acuosa que se encuentra disponible comercialmente (77% de metoxiacetaldehido) mediante destilación azeotrópica del agua con cloroformo añadido, seguido por destilación de la sustancia anhidra (punto de ebullición 85-89°, IATM). El aldehido usado en la pre-
25 paración siguiente contenía aproximadamente 50 % en peso



27 1977

de cloroformo procedente de este proceso.

Una mezcla agitada de 51 gramos de metoxiacetal-
dehído contaminada con cloroformo, 4,0 gramos de fluoruro
potásico y 210 ml de alcohol isopropílico se llevó a 30°
5 en un reactor protegido con un tubo de desecación. Se añá-
dió gota a gota una cantidad de 73 gramos de nitrometano,
en un periodo de más de 30 minutos (desprendimiento sua-
ve de calor hasta 37°). Después de agitar a temperatura
ambiente durante veinte horas, la solución resultante se
10 filtró y concentró usando un evaporador giratorio. El re-
siduo resultante se disolvió en 150 ml de acetato de eti-
lo y se lavó con 50 ml de agua y 50 ml de solución satu-
rada de sal a la que se había añadido 15 ml de solución
acuosa al 10% de ácido clorhídrico. Después de volver a
15 extraer de ambas soluciones de lavado con tres porciones
de acetato de etilo de 150 ml, las soluciones orgánicas
se reunieron, se secaron sobre sulfato magnésico, se fil-
traron y se eliminó el disolvente mediante evaporación
en evaporador giratorio. La destilación del residuo resul-
20 tante proporcionó 39 gramos de 1-nitro-3-metoxipropan-2-
-ol, punto de ebullición 78-100° (0,025 mm de Hg); los
datos espectrales confirmaron la estructura deseada.

Análisis: Calculado para $C_4H_9NO_4$:

C, 35,55; H, 6,71; N, 10,36.

25 Encontrado: C, 35,2; H, 6,88; N, 9,97.



B. Una cantidad de 38,5 gramos de 1-nitro-3-metoxipropan-2-ol se clorometiló con 8,53 gramos de paraformaldehído y exceso de cloruro de hidrógeno de modo semejante al descrito en el Ejemplo I. En este caso, se hizo pasar cloruro de hidrógeno a través de la mezcla de reacción a 0° durante 15 horas después de que hubiese sido absorbido 1 equivalente. El éter clorometílico crudo que resulta se disolvió después en tetrahydrofurano y se hizo reaccionar con 23,6 gramos de ácido tiolacético y, seguidamente, con 22,5 ml de piridina de modo semejante al procedimiento indicado en el Ejemplo I. Después de proceder similarmente a lo indicado en I, se calentó el tiolacetato crudo a 0,1 mm de Hg hasta que hubieron destilado todos los productos volátiles de punto de ebullición inferior a 100°. Se hizo reaccionar una cantidad de 14 gramos del residuo resultante con 75 ml de una solución de hidróxido sódico etanólico 1,68 N en 75 ml de tolueno a temperatura ambiente durante 16 horas. Después de proceder como se ha indicado en el Ejemplo I, 7,1 gramos de la oxima, producto crudo, fueron trimetilsilados con 9,0 gramos de trimetilclorosilano y piridina en éter, de modo semejante al descrito en el Ejemplo IV, y se destiló en vacío obteniéndose el éter oxima-trimetilsilílico, punto de ebullición 98-104° (0,15 mm), 2,5 g 70% del producto deseado. El desdoble-



97

miento del éter conforme al método dado en el Ejemplo IV y recristalización del producto de oxima crudo en tolueno/hexano/éter isopropílico, proporcionó oxima pura, aproximadamente 1 gramo, punto de fusión 89,0 - 90,5°C; la estructura fue confirmada mediante análisis espectral.

Análisis: Calculado para $C_5H_9NO_3S$:

C, 36,80; H, 5,56; N, 8,58.

Encontrado: C, 36,9; H, 5,48; N, 8,36.

C. Una cantidad de 0,8 gramos de la oxima descrita en B, se hizo reaccionar con 1 ml de isocianato de metilo en presencia de una cantidad catalítica de trietilamina en acetonitrilo. Después de proceder de modo convencional, la recristalización en acetato de etilo/éter isopropílico proporcionó 4-(metilcarbamoiloximino)-5-metoximetil-1,3-oxatolano puro, 0,6 gramos, punto de fusión 105,5 - 106,5°; la estructura fue confirmada por análisis espectral.

Análisis: Calculado para $C_7H_{12}N_2O_4S$:

C, 38,17; H, 5,49; N, 12,72.

Encontrado: C, 37,9; H, 5,57; N, 12,7.

EJEMPLO VI

PREPARACION DE 4-(N-METIL-N-ACETILCARBAMOILOXIMINO)-5-METIL-1,3-OXATIOLANO



27

Se disolvieron 2,0 gramos de 4-(metilcarbamoiloximino)-5-metil-1,3-oxatiolano, en 20 ml de acetato de etilo en un recipiente de reacción agitado, a temperatura ambiente. Después de añadir 3 ml de anhídrido acético, se añadió una gota de ácido sulfúrico concentrado en 5 ml de acetato de etilo. Después de agitar se añadió la solución clara que contenía 1 gota de ácido sulfúrico concentrado en 5 ml de bicarbonato de sodio pulverizado, y la mezcla heterogénea se agitó durante 5 minutos. Se separaron los sólidos por filtración, se añadieron al filtrado 30 ml de hexano, y la solución resultante se enfrió a -10°C durante varias horas. La filtración proporcionó 4-(N-metil-N-acetil-carbamoiloximino)-5-metil-1,3-oxatiolano, que al recrystalizar en éter isopropílico/acetato de etilo 2/1 tenía un punto de fusión de 109 a 110°.

Análisis: Calculado para $C_8H_{12}N_2O_4S$:
C, 41,37; H, 5,21; N, 12,06.
Encontrado: C, 41,1; H, 5,35; N, 11,9.

EJEMPLO VII

PREPARACION DE 4 (N-METIL-N-TRICLOROMETANOSULFENILCARBAMOIOXIMINO)-5-METIL-1,3-OXATIOLANO

A. Se preparó fluoruro de metilcarbamoilo con



forme al procedimiento de G.D. Buckley, H.A. Piggot y
A. J. E. Welch, J. Chem.Soc., 864 (1945).

5 B. Se preparó fluoruro de N-metil-N-tricloro-
rometanosulfenilcarbamoilo, a partir de fluoruro de me-
tilcarbamoilo y cloruro de triclorometanosulfenilo con-
forme al método descrito en la Patente de Alemania Occi-
dental N° 1.297.095 (Farbenfabriken Bayer, A.G.), 12 de
Junio de 1969.

10 C. Se hizo reaccionar una cantidad de 1 gra-
mo de 4-(oximino)-5-metil-1,3-oxatolano, con 2 gramos
de fluoruro de N-metil-N-triclorometanosulfenilcarbamoilo
en 50 ml de tetrahidrofurano en presencia de 1,05 ml
de trietilamina a temperatura ambiente durante 1,5 ho-
ras, de modo semejante al método descrito en la Patente
15 Belga N° 765.514 (Farbenfabriken Bayer, A.G.), 10 Agosto
de 1971. La mezcla de reacción se concentró por evapo-
ración, se redisolvió en acetato de etilo, y la solución
se lavó con agua y solución saturada de sal, se secó so-
bre sulfato magnésico, se filtró y se evaporó. El pro-
20 ducto oleoso se purificó mediante cromatografía de capa
delgada preparativa (gel de sílice, 10 por ciento de
acetato de etilo/benceno), obteniéndose 4-(N-metil-N-
-triclorometanosulfenilcarbamoiloximino)-5-metil-1,3-
-oxatolano puro, punto de fusión 58,0-60,0°.

25 Análisis: Calculado para $C_7H_9Cl_3N_2O_3S_2$:

C, 24,76; H, 2,67; N, 8,24.

27 002



Encontrado: C, 25,3; H, 2,75; N, 8,34.

EJEMPLO VIII

5 PREPARACION DE 4-(METOXIMETILCARBAMOILOXIMINO)-5-METIL-
-1,3-OXATIOLANO

Se hizo reaccionar una cantidad de 5 ml de isocianato de metoximetilo, con 5 gramos de 4. oximino-5-metil-1,3-oxatiolano disueltos en 100 ml de éter anhidro que contenían 10 gotas de trietilamina, durante un periodo de tiempo de 48 horas, a temperatura ambiente. Procediendo de modo convencional y recristalizando en éter isopropílico/acetato de etilo se obtuvieron 5,5 gramos de producto, punto de fusión 78-79°; la estructura fue confirmada mediante análisis espectral.

10

15

Análisis: Calculado para $C_7H_{12}N_2O_4S$:

C, 38,17; H, 5,49; N, 12,71; S, 14,56.

Encontrado: C, 38,3; H, 5,35; N, 12,6; S, 14,76.

EJEMPLO IX

20

PREPARACION DE 4-(ALILCARBAMOILOXIMINO)-5-METIL-1,3-OXA-
TIOLANO

Se hizo reaccionar una cantidad de 3 ml de isocianato de alilo con 3 gramos de 4-oximino-5-metil-

25



5 -1,3-oxatiolano disueltos en 50 ml de éter que contenían
2 gotas de trietilamina durante un periodo de veinte ho-
ras a temperatura ambiente. Trabajando de modo convencio-
nal y por recristalización en éter isopropílico se obtu-
vieron 3 gramos de producto, punto de fusión 66,0 - 67,5°.
La estructura fue confirmada por análisis espectral.

Análisis: Calculado para $C_8H_{12}N_2O_3S$:

C, 44,43; H, 5,59; N, 12,95.

Encontrado: C, 44,2; H, 5,55; N, 12,8.

10

EJEMPLO X

PREPARACION DE 4-N-(2',4'-DIMETILFENIL) CARBAMOILOXIMI
NO 7-1,3-OXATIOLANO

15

Se hizo reaccionar una cantidad de 5,0 ml de
isocianato de 2,4-dimetilfenilo, con 4 gramos de 4-oxi-
mino-1,3-oxatiolano disueltos en 100 ml de éter anhidro
que contenían 3 gotas de diacetato de dibutilestaño, du-
rante seis días a temperatura ambiente. El producto só-
lido crudo se separó por filtración y se disolvió en
100 ml de éter isopropílico mezclado con 100 ml de ace-
tona. Después de separar los sólidos que precipitaron
a temperatura ambiente (aproximadamente 1,0 gramo, pun-
to de fusión $>250^\circ$), el residuo resultante de la evapo-
ración del filtrado se recristalizó en una mezcla de

20

25



éter isopropílico/acetato de etilo 2:1, obteniéndose
3 gramos de producto, punto de fusión 124-126°; la es-
tructura fue confirmada por análisis espectral.

Análisis: Calculado para $C_{12}H_{14}N_2O_3S$:

5

C, 54,12; H, 5,30; N, 10,52.

Encontrado: C, 54,2; H, 5,37; N, 10,4.

EJEMPLO XI

10

PREPARACION DE 4-(2-CLOROETILCARBAMOILOXIMINO)-5-METIL-- -1,3-OXATIOLANO

15

Se hizo reaccionar 4-oximino-5-metil-1,3-oxa-
tiolano con isocianato de 2-cloroetilo en presencia de
diacetato de dibutilestaño en éter. Se procedió con la
mezcla de reacción y se recrystalizó de la manera des-
crita en el Ejemplo I. El producto tenía un punto de
fusión de 88,5-90,5°.

Análisis: Calculado para $C_7H_{11}ClN_2O_3S$:

20

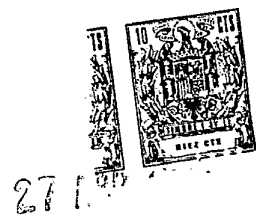
C, 35,22; H, 4,64; N, 11,73.

Encontrado: C, 35,1; H, 4,83; N, 11,6.

EJEMPLO XII

25

PREPARACION DE 4-(DIMETILCARBAMOILOXIMINO)-1,3-OXATIO- LANO



A. Se añadió una cantidad de 6 gramos de 4-oximino-1,3-oxatolano disuelta en 100 ml de éter anhidro, durante 30 minutos, a una solución de 10 gramos de fosgeno en 100 ml de éter anhidro mantenidos a -10°C .
5 Luego se añadió gota a gota una cantidad de 6 gramos de N,N-dimetilanilina a la solución enfriada de fosgeno/oxima durante un periodo de 30 minutos. La mezcla homogénea se agitó a -10°C durante 2 horas, se filtró en atmósfera inerte y se concentró el filtrado en vacío
10 hasta unos 250 ml. La solución concentrada se enfrió a 10° en un recipiente agitado, se añadieron gota a gota 12 ml de solución acuosa al 40% de dimetilamina, y se agitó la mezcla durante 1 hora a 10° . Se añadió un volumen de 100 ml de agua, se separaron las fases y la
15 fase orgánica se lavó con dos porciones de 50 ml de solución saturada de sal. Las tres soluciones acuosas se extrajeron sucesivamente con un volumen de 300 ml de éter. Las soluciones etéreas reunidas se secaron sobre sulfato magnésico, se filtraron y se evaporaron. La
20 recristalización del 4-(dimetilcarbamoiloximino)-1,3-oxatolano crudo proporcionó producto puro, punto de fusión $87,5-88,0^{\circ}$.

Análisis: Calculado para $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$:

C, 37,88; H, 5,30; N, 14,72;

25 S, 16,85.

Encontrado: C, 38,0; H, 5,29; N, 14,4;

S, 17,68.



EJEMPLO XIII

PREPARACION DE 4-(METILCARBAMOILOXIMINO)-5-METIL-1,3- -OXATIOLANO-3-OXIDO

5 Se añadieron 13,7 gramos de una solución de
ácido peracético (22,8 por ciento) en acetato de etilo,
a lo largo de 1,5 horas, a una solución agitada de 7,65
gramos de 4-(metilcarbamoiloximino)-5-metil-1,3-oxatio-
lano disueltos en 200 ml de acetato de etilo mantenido
10 a 0-5°. La solución transparente resultante se dejó ca-
lentar gradualmente hasta la temperatura ambiente y se
dejó en reposo durante la noche. La solución se lavó
entonces con 50 ml de solución acuosa saturada de bicar-
bonato de sodio y 25 ml de solución saturada de sal, se
15 secó sobre sulfato magnésico, se filtró y se evaporó.
El líquido espeso resultante (5 gramos de una mezcla de
material de partida y sulfóxido producto), se indujo a
cristalizar por redisolución en 50 ml de acetato de eti-
lo a temperatura ambiente y adición de hexano hasta apa-
20 rición de turbidez. La recristalización de la primera
cosecha, 1,9 gramos, en éter isopropílico/acetato de
etilo 2/1 proporcionó 4-(metilcarbamoiloximino)-5-metil-
-1,3-oxatiolano-3-óxido, punto de fusión 115-120°. El
sulfóxido estaba libre de contaminación tanto por sulfu-
25 ro como por sulfona. El intervalo amplio de punto de fu-



si3n y el espectro de rmn confirmaron la presencia de dos is3meros (metilo de anillo cis a S=O; metilo de anillo trans a S=O).

An3lisis: Calculado para C₆H₁₀N₂O₄S:

5 C, 34,94; H, 4,88; N, 13,58; S, 15,55

Encontrado: C, 34,8; H, 4,93; N, 13,4; S, 15,71.

EJEMPLO XIV

10 PREPARACION DE 4-(METILCARBAMOILOXIMINO)-5-METIL-1,3-
-OXATIOLANO-3,3-DIOXIDO

Se trataron 3 gramos de 4-(metilcarbamoiloxi-
mino)-5-metil-1,3-oxatiolano con 3cido perac3tico de
modo semejante al descrito en el Ejemplo XIII pero usan-
do incrementos de la soluci3n de 3cido perac3tico (22,8
15 por ciento en acetato de etilo), a temperaturas varia-
bles y durante periodos de tiempo variables del siguien-
te modo: 12 gramos (temperatura ambiente durante 1 hora;
40° durante 18 horas; temperatura ambiente durante 30
20 horas); 8 gramos (40° durante 14 horas); 8 gramos (40°
durante 24 horas). Trabajando como se ha indicado en el
Ejemplo XIII se obtuvo un aceite espeso (2,5 gramos),
4-(metilcarbamoiloximino)-5-metil-1,3-oxatiolano-3,3-
-di3xido. La cromatograf3a de capa delgada, los espec-
25 tros IR y de RMN y el an3lisis elemental confirmaron la



estructura y atestiguaron la ausencia de contaminación con material de partida o sulfóxido. No pudo inducirse a cristalizar el producto e incluso después de exposición a un vacío de 0,01 mm durante 24 horas a 35°, mostró una contaminación de 10,6 moles por ciento con acetato de etilo (RMN).

Análisis: Calculado para $C_6H_{10}N_2O_5S$ más 10,6 moles por ciento de EtOAc: C, 34,77; H, 5,02; N, 11,27.
Encontrado: C, 34,6; H, 4,98; N, 11,6.

EJEMPLO XV

PREPARACION DE 3-(METILCARBAMOILOXIMINO)-1,4-OXATIANO

A. Se añadió una solución de 69 gramos de nitrito de sodio en 500 ml de dimetilsulfóxido (DMSO) durante un periodo de seis horas a una solución agitada de 300 g de éter bis-2-bromoetilico en 1100 ml de DMSO. Durante la adición la reacción era ligeramente exotérmica, y la temperatura se mantuvo cerca de 30° enfriando intermitentemente en un baño de hielo. La solución transparente resultante se dejó en reposo a temperatura ambiente durante la noche y se separó el DMSO usando un evaporador de vacío (baño a 60°, presión 1-5 mm) hasta que empezaron a formarse sólidos en el matraz de evaporación. La adición de 1 litro de solución satu-



27 APR

rada de sal proporcionó un aceite de color anaranjado y una solución acuosa. Después de separar, la fase acuosa se extrajo con 5 porciones de 500 ml de acetato de etilo. Se juntaron el aceite y los extractos de acetato de etilo, se secó sobre sulfato magnésico y se evaporó, obteniéndose 220 g de un aceite anaranjado. Los datos del espectro infrarrojo y de cromatografía de capa fina indicaron que el producto crudo era aproximadamente una mezcla 50/50 de material de partida y el producto deseado, 2-(bromoetiloxi)-1-nitroetano. Esta mezcla no pudo ser fraccionada mediante destilación en vacío; un intento dió como resultado una descomposición fuertemente exotérmica cuando se calentó el calderín a 60°.

B. A una solución agitada de tioacetato potásico en etanol acuoso (preparada añadiendo 300 ml de etanol a una solución de 101 g de carbonato potásico y 61 g de ácido tioacético en 120 ml de agua), se añadieron durante un periodo de dos horas, a temperatura ambiente, 100 gramos del 2-(bromoetiloxi)-1-nitroetano crudo antes descrito. Durante la adición se mantuvo la temperatura en 25-30° por enfriamiento intermitente. Después de agitar durante la noche, se filtraron las sales, se diluyó el filtrado con 1 litro de agua y 500 ml de éter y se separaron las fases. La fase acuosa se extrajo con dos porciones de 500 ml de éter. Los líqui-



dos orgánicos reunidos se lavaron con agua a la que se añadieron porciones de ácido clorhídrico hasta que el pH permaneció inferior a 5, se secó sobre sulfato magnésico y se evaporó. La destilación en vacío del residuo proporcionó una fracción, punto de ebullición 98-103°(0,1 mm) que la cromatografía de capa fina y el análisis IR y de RMN mostraron estaba constituida por 40 moles por ciento del producto deseado contaminados con 60 moles por ciento del éter bis-(2-acetiltio)-etilico procedente del compuesto bis-bromo existente en el material de partida.

C. Se agitaron fuertemente a 55-65°, 230 ml de hidróxido sódico etanólico 1,68 N, 300 ml de etanol absoluto y 400 ml de tolueno, y se añadió gota a gota durante una hora una solución de 34,5 gramos de 2-(acetiltioetoxi)-1-nitroetano crudo (contaminado con éter bis-(2-acetiltioetilico)) disueltos en 50 ml de tolueno, seguido de agitación a 60° durante un periodo adicional de 3,5 horas y a temperatura ambiente durante 16 horas. Trabajando de modo convencional y recristalizando en tolueno se obtuvo 3-oximino-1,4-oxatiano puro, punto de fusión 105-106,5°.

Análisis: Calculado para $C_4H_7NO_2S$: C, 36,08;
H, 5,30; N, 10,53; S, 24,08.

Encontrado: C, 36,22; H, 5,25; N, 10,2; S, 24,16

5 D. La carbamoilación del 3-oximino-1,4-oxatiano con isocianato de metilo conforme al método descrito en el Ejemplo I y la recristalización del producto crudo en éter isopropílico/acetato de etilo 10:1, proporcionaron 3-(metilcarbamoiloximino)-1,4-oxatiano puro, punto de fusión 102-103°.

Análisis: Calculado para $C_6H_{10}N_2O_3S$:
C, 37,87; H, 5,30; N, 14,73; S, 16,86.

Encontrado: C, 36,9; H, 4,79; N, 14,2; S, 16,7

10

EJEMPLO XVI

PREPARACION DE 2-(METILCARBAMOILOXIMINO)-3,3-DIMETIL-1,4-OXATIANO

15 A. Se preparó una solución de la sal potásica de 2-mercaptoetanol en alcohol terc-butílico añadiendo 6 gramos de 2-mercaptoetanol a una solución de 6,45 gramos de terc-butóxido de potasio en 100 ml de alcohol terc-butílico, en atmósfera inerte. Después de agitar
20 esta solución 30 minutos a temperatura ambiente, se añadió gota a gota durante un periodo de tiempo de 1 hora, a una solución agitada de 10 gramos de cloruro de 2-cloro-2-metilpropionhidroxamilo en 100 ml de alcohol terc-butílico a temperatura ambiente bajo atmósfera inerte.
25 La mezcla resultante se agitó durante 15 horas a temperatura ambiente y después se añadió gota a gota durante



un periodo de dos horas a una solución agitada de 14,4
gramos de terc-butóxido de potasio en 150 ml de alcohol
terc-butílico. Después de agitar la suspensión resultante
durante dos horas a temperatura ambiente, la mezcla
5 se agitó a 50° durante 48 horas. Después de enfriar, se
neutralizó la mezcla de reacción con solución acuosa al
10 10% de ácido clorhídrico y el total se añadió a una mez-
cla de 150 ml de solución saturada de sal y 500 ml de
acetato de etilo. Después de alcanzarse el equilibrio y
de separar las fases, la fase acuosa se extrajo con tres
porciones de acetato de etilo. Las fases orgánicas reuni-
das se secaron sobre sulfato magnésico, se filtraron y
el disolvente se eliminó por evaporación, obteniéndose
15 11,5 gramos de un aceite rojizo. Este residuo se extrajo
con tres porciones de 50 ml de éter etílico anhidro. Des-
pués de evaporar este extracto hasta obtener un residuo,
este último se extrajo con tres porciones de 50 ml de
éter isopropílico mantenido a 20°. La evaporación de es-
te extracto proporcionó 3,5 gramos de oxima cruda que no
20 pudo ser inducida a cristalizar. Los espectros IR y de
RMN confirmaron la presencia de aproximadamente 70% de
la oxima deseada.

B. Se hizo reaccionar una cantidad de 3,2 gra-
mos de 2-oximino-3,3-dimetil-1,4-oxatiano crudo, con 4
25 ml de isocianato de metilo en 75 ml de éter que contenía

27-123 197



5 gotas de diacetato de dibutilestaño a temperatura ambiente durante veinte horas. Se evaporaron el exceso de isocianato de metilo y de disolvente y el residuo se tomó en acetato de etilo. Después de lavar esta solución con 100 ml de solución saturada de sal y extracción de nuevo con 100 ml de acetato de etilo, las soluciones orgánicas combinadas fueron desecadas sobre sulfato magnésico, se filtraron y se evaporó el disolvente. El aceite espeso resultante se trituró con unos 30 ml de una mezcla de éter isopropílico/acetato de etilo 3:1 a temperatura ambiente. Por filtración se obtuvieron 0,7 g de 2-(metilcarbamoiloximino)-3,3-dimetil-1,4-oxatiano puro, punto de fusión 67,0-68,0°; la estructura fue confirmada por análisis espectral.

15 Análisis: Calculado para $C_9H_{14}N_2O_4S$:
 C, 43,89; H, 5,73; N, 11,37
 Encontrado: C, 43,8; H, 5,69; N, 11,3.

Las composiciones que figuran seguidamente, además de las descritas en los Ejemplos anteriores, son ilustrativas de las nuevas composiciones de esta invención.

- 4-(metilcarbamoiloximino)-5,5-dimetil-1,3-oxatolano
- 4-(carbamoiloximino)-2-propenil-1,3-oxatolano
- 4-(metilcarbamoiloximino)-5,5-dietil-1,3-oxatolano
- 4-(dimetilcarbamoiloximino)-2-etoximetil-1,3-oxatolano
- 25 4-(cloroetilcarbamoiloximino)-2-(2-propiltioetil)-1,3-oxatolano



27 RE

- 4-(metilcarbamoiloximino)-2,2-dimetil-1,3-oxatiolano
- 4-(carbamoiloximino)-5-metil-2-metilsulfiniletel-1,3-oxatiolano
- 5 4-(etilcarbamoiloximino)-5-(2-metilsulfoniletel)-1,3-oxatiolano
- 4-(metilcarbamoiloximino)-2,2,5,5-tetrametil-1,3-oxatiolano
- 4-(metilcarbamoiloximino)-2,5-bis-(2-metoxietel)-1,3-oxatiolano
- 10 4-(dimetilcarbamoiloximino)-5-(4-metilfenil)-1,3-oxatiolano
- 4-(carbamoiloximino)-5-(2-etiltioetil)-1,3-oxatiolano
- 4-(metilcarbamoiloximino)-2-isobutil-1,3-oxatiolano
- 4-(carbamoiloximino)-5-(2-isopropoxietel)-1,3-oxatiolano
- 15 4-(metilcarbamoiloximino)-2-amil-1,3-oxatiolano
- 4-(metoxicarbamoiloximino)-5-metil-1,3-oxatiolano
- 4-(etiltiometilcarbamoiloximino)-5-metil-1,3-oxatiolano
- 5-(metilcarbamoil)-4-metil-1,3-oxatiolano
- 5-(metilcarbamoil)-4-metil-1,3-oxatiolano-3-óxido
- 20 5-(metilcarbamoil)-4-metil-1,3-oxatiolano-3,3-dióxido
- 4-(etilsulfinilmetilcarbamoiloximino)-5-metil-1,3-oxatiolano
- 4-(etilsulfonilmetilcarbamoiloximino)-5-metil-1,3-oxatiolano-3-óxido
- 25 4-(propargilcarbamoiloximino)-5,5-dimetil-1,3-oxatiolano

- 4-(propoxicarbamoiloximino)-2,2-dimetil-1,3-oxatiolano
- 4-(ciclohexilcarbamoiloximino)-5-metil-1,3-oxatiolano
- 4-(carbamoiloximino)-5-metiltiometil-1,3-oxatiolano
- 4-(2,4-diclorofenilcarbamoiloximino)-5-metil-1,3-oxatio-
- 5 lano
- 4-(metilcarbamoiloximino)-5-etil-1,3-oxatiolano-3,3-di6-
- xido
- 4-(propilcarbamoiloximino)-2,2-dimetil-1,3-oxatiolano
- 4-(carbamoiloximino)-5-t-butil-1,3-oxatiolano
- 10 4-(2-metiltioetilcarbamoiloximino)-5,5-dimetil-1,3-oxatio
- lano
- 4-(N-acetilcarbamoiloximino)-1,3-oxatiolano
- 4-(N-acetilcarbamoiloximino)-5-metil-1,3-oxatiolano
- 4-(carbamoiloximino)-5-etil-1,3-oxatiolano
- 15 4-(metilcarbamoiloximino)-5-metilsulfonilmetil-1,3-oxatio
- lano-3,3-di6xido
- 4-(carbamoiloximino)-2,5-dietil-1,3-oxatiolano
- 4-(N-metil-N-tetracloroetanosulfenilcarbamoiloximino)-5,5
- dimetil-1,3-oxatiolano
- 20 3-(metilcarbamoiloximino)-2-metil-1,4-oxatiano
- 3-(N-metil-N-triclorometanosulfenilcarbamoiloximino)-2-
- metil-1,4-oxatiano
- 3-(metilcarbamoiloximino)-2,2-dimetil-1,4-oxatiano
- 3-(N-metil-N-triclorometanosulfenilcarbamoiloximino)-2,2
- 25 -dimetil-1,4-oxatiano



- 27
- 4-(N-metil-N-propionilcarbamoiloximino)-2-butil-1,3-oxatiolano
- 3-(metilcarbamoiloximino)-6,6-dimetil-1,4-oxatiano
- 3-(carbamoiloximino)-2-metilsulfonilmetil-1,4-oxatiano
- 5 3-(metilcarbamoiloximino)-1,4-oxatiano-4-óxido
- 3-(metilcarbamoiloximino)-2-propil-1,4-oxatiano
- 3-(metilcarbamoiloximino)-5,6-dimetil-1,4-oxatiano
- 3-(metilcarbamoiloximino)-1,4-oxatiano-4,4-dióxido
- 3-(carbamoiloximino)-2-t-butil-1,4-oxatiano
- 10 3-(metilcarbamoiloximino)-2-(2-metoxietil)-1,4-oxatiano
- 3-(metilcarbamoiloximino)-2-(2-metoxietil)-1,4-oxatiano
- 2-(metilcarbamoiloximino)-3-isopropil-1,4-oxatiano
- 2-(carbamoiloximino)-3,5,6-trimetil-1,4-oxatiano
- 2-(metilcarbamoiloximino)-3-t-butil-1,4-oxatiano
- 15 4-(N-metil-N-triclorometanosulfenilcarbamoiloximino)-5-etil-1,3-oxatiolano
- 4-(N-metil-N-triclorometanosulfenilcarbamoiloximino)-2,5-dimetil-1,3-oxatiolano
- 4-(N-metil-N-triclorometanosulfenilcarbamoiloximino)-5,5-dimetil-1,3-oxatiolano
- 20 4-(metilcarbamoiloximino)-5-(2-metiltioetil)-1,3-oxatiolano
- 4-(metilcarbamoiloximino)-5-(2-metilsulfinitetil)-1,3-oxatiolano
- 25 4-(metilcarbamoiloximino)-5-(2-metilsulfoniletel)-1,3-oxatiolano



tiolano

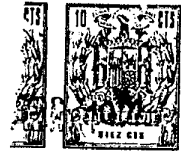
2-(metilcarbamoiloximino)-3,3-dimetil-1,4-oxatiano-4-óxido

5 2-(metilcarbamoiloximino)-3,3-dimetil-1,4-oxatiano-4,4-
-dióxido.

Se valoraron especies seleccionadas de los nuevos compuestos para determinar su actividad pesticida contra ácaros, nemátodos y determinados insectos, incluyendo un áfido, una oruga, un escarabajo y una mosca.

10 Se prepararon suspensiones de los compuestos en ensayo disolviendo un gramo de compuesto en 50 mililitros de acetona en la que se había disuelto 0,1 gramos (10 por ciento del peso del compuesto) de un tensoactivo de alcoholifenoxi polietoxietanol, como agente emulsionante o dispersante. La solución resultante se mezcló con
15 150 mililitros de agua obteniéndose aproximadamente 200 ml de una suspensión que contiene el compuesto en forma finamente dividida. La suspensión de reserva preparada de este modo contenía 0,5 por ciento en peso de compuesto.
20 Las concentraciones de ensayo en partes por millón en peso empleadas en los ensayos que se describen a continuación, fueron obtenidas mediante diluciones apropiadas de la suspensión de reserva con agua. Los procedimientos de ensayo fueron los siguientes:

25 Ensayo de rociado de follaje con áfido de las



habas

Los insectos de ensayo estaban constituidos por fases adulta y de ninfa del áfido de las habas (Aphis fabae Scop.) criado sobre plantas de berro enanas cultivadas en tiestos a 18-21°C y 50-70 por ciento de humedad relativa. Para los fines del ensayo el número de áfidos por tiesto fue normalizado a 100-150 mediante plantas de acomodación que contenían áfidos en exceso.

Los compuestos de ensayo fueron formulados diluyendo la suspensión de reserva con agua para dar una suspensión que contenía 500 partes de compuesto de ensayo por millón de partes de formulación final.

Las plantas cultivadas en tiestos (un tiesto por cada compuesto ensayado) infestadas con 100-150 áfidos, fueron colocadas sobre una placa giratoria y rociadas con 100-110 mililitros de formulación del compuesto en ensayo usando un conjunto de pistola de rociar DeVilbiss a una presión de aire de 2,8 kg/cm².man. Esta aplicación que duró 25 segundos fue suficiente para humedecer las plantas hasta escurrimiento. Como testigo, se rociaron también sobre plantas infestadas 100-110 mililitros de una solución de emulgente-acetona-agua que no contenía compuesto de ensayo. Después de rociar, los tiestos fueron colocados sobre sus lados sobre una hoja de papel de multicopista normal blanco que había sido rayado con an-



terioridad para facilitar el contado. La temperatura y la humedad en la sala de ensayo durante el periodo de alojamiento de 24 horas fueron de 18-21°C y 50-70 por ciento, respectivamente. Los áfidos que cayeron sobre el
5 papel y fueron incapaces de permanecer levantados después de ser puestos en posición vertical fueron considerados muertos. Los áfidos que permanecían sobre las plantas fueron observados estrechamente para comprobar su movimiento y aquellos que eran incapaces de moverse el largo
10 del cuerpo al estimularles mediante pinchazo fueron considerados muertos. Se registró el tanto por ciento de mortalidad para los diversos niveles de concentración.

Ensayo de rociado de hojas con esciara meridional

15 Los insectos de ensayo estaban constituidos por larvas de la esciara meridional (Prodenia eridania. (Cram)), criadas en plantas de judía. Tendergreen a una temperatura de 24-29°C y humedad relativa de 50[±] 5 por ciento.

Los compuestos de ensayo fueron formulados diluyendo la suspensión de reserva con agua para proporcionar una suspensión que contenía 500 partes de compuesto de ensayo por millón de partes de formulación final. Se
20 colocaron plantas de judía Tendergreen cultivadas en tiesto, de altura y edad normal sobre una placa giratoria y se rociaron con 100-110 mililitros de formulación de com-
25



53
2.1

5 puesto de ensayo usando un conjunto de pistola de rociar
de DeVilbiss a una presión de aire de 0,7 kg/cm².man.
Esta aplicación, que duró 25 segundos, fue suficiente pa-
ra humedecer las plantas hasta escurrimiento. Como control
se pulverizaron también sobre plantas infestadas 100-110
mililitros de una solución de emulgente-acetona-agua que
no contenía compuesto de ensayo. Cuando estuvieron secas,
las hojas apareadas fueron separadas y cada una fué colo-
cada en una placa de Petri de 9 centímetros revestida de
10 papel de filtro humedecido. Se introdujeron en cada pla-
ca cinco larvas seleccionadas al azar y se cerraron las
placas. Las placas cerradas se marcaron y se mantuvieron
a 27-29°C durante tres días. Aun cuando las larvas podían
consumir fácilmente la hoja total en veinticuatro horas,
15 no se añadió más alimento. Las larvas que eran incapaces
de moverse el largo del cuerpo, aún estimulándolas median-
te pinchazo, fueron consideradas muertas. El tanto por
ciento de mortalidad fue registrado para diversos niveles
de concentración.

20 Ensayo de rociado de hojas con escarabajo de
la judía Mejicana

Los insectos de ensayo fueron larvas de cuarta
muda del escarabajo de la judía Mejicana (Epilachna vari-
vestis. Muls.), criados sobre plantas de judía Tendergreen
25 a una temperatura de 27[±]2,5°C y 50[±] 5 por ciento de hume-



dad relativa.

Los compuestos de ensayo fueron formulados diluyendo la suspensión de reserva con agua para proporcionar una suspensión que contenía 500 partes de compuesto de ensayo por millón de partes de formulación final. Se colocaron plantas de judía Tendergreen cultivadas en tiesto, de altura y edad normal, sobre una placa giratoria y se rociaron con 100-110 mililitros de formulación de compuesto de ensayo usando un conjunto de pistola de rociar de DeVilbiss, a una presión de aire de 0,7 kg/cm². man. Esta aplicación que duró 25 segundos fue suficiente para humedecer las plantas hasta el escurrimiento. Como control, se rociaron también sobre plantas infestadas 100-110 mililitros de una solución de emulgente-acetona-agua que no contenía compuesto de ensayo. Cuando estuvieron secas, las hojas apareadas fueron separadas y cada una fue colocada en una placa de Petri de 9 centímetros revestida de papel de filtro humedecido. Se introdujeron en cada placa cinco larvas seleccionadas al azar y se cerraron las placas. Las placas cerradas fueron marcadas y mantenidas a una temperatura de 27[±]2,5°C durante tres días. Aun cuando las larvas podían consumir con facilidad la hoja entre 24 y 48 horas, no se añadió más alimento. Las larvas que eran incapaces de moverse la longitud del cuerpo, aun después de estimularlas, fueron consideradas muertas.



Ensayo de cebo para moscas

Los insectos de ensayo fueron moscas adultas de cuatro a seis días (Musca domestica, L.), criadas conforme a las especificaciones de la Asociación para la Fabricación de Especialidades Químicas (Blue Book, McNair-Dorland Co., N.Y. 1954; páginas 243-244, 261) bajo condiciones controladas de $27 \pm 2,5^{\circ}\text{C}$ y humedad relativa de 50 ± 5 por ciento. Las moscas fueron inmovilizadas anestesiándolas con dióxido de carbono y se hicieron pasar veinticinco individuos inmovilizados, machos y hembras, a una jaula que constaba de un pasador de alimento normal de unos 12,5 cm de diámetro que se invirtió sobre una superficie recubierta de papel de envolver. Los compuestos de ensayo fueron formulados diluyendo la suspensión de reserva con una solución de azúcar al 10 por ciento (en peso), para dar una suspensión que contenía 500 partes de compuesto de ensayo por millón de partes de formulación final, en peso. Se añadieron diez mililitros de la formulación de ensayo a un pocillo que contenía una almohadilla de algodón absorbente de $6,45 \text{ cm}^2$. Este pocillo de cebo se introdujo y centró sobre el papel secante bajo el pasador de alimento antes de la admisión de las moscas anestesiadas. Se dejó que las moscas introducidas en la jaula se alimentaran sobre el cebo durante 24 horas, a una temperatura de $27 \pm 2,5^{\circ}\text{C}$ y humedad relati-

27


va de 50⁺⁵ por ciento. Las moscas que no mostraron señales de movimiento al pincharlas fueron consideradas muertas.

Ensayo de rociado de follaje con ácaros

5 Los organismos de ensayo eran fases adultas y de ninfa del ácaro de dos manchas (Tetranychus urticae Koch), criado sobre plantas de judía Tendergreen a 80⁺⁵ por ciento de humedad relativa. Se colocaron hojas infestadas procedentes de un cultivo de reserva sobre las hojas primarias de dos plantas de judía de quince a veinte centímetros de alto, que crecían en un tiesto de arcilla de 6,25 cm. Se transfirieron 150-200 ácaros, un número suficiente para el ensayo, desde las hojas extirpadas a las plantas frescas en un periodo de veinticuatro horas. Después del periodo de transferencia de veinticuatro horas, las hojas extirpadas fueron separadas de las plantas infestadas, Los compuestos de ensayo fueron formulados diluyendo con agua la suspensión de reserva para dar una suspensión que contenía 500 partes de compuesto de ensayo por millón de partes de formulación final. Las plantas cultivadas en tiestos (un tiesto por compuesto) se colocaron en una placa giratoria y se rociaron con 100-110 mililitros de formulación de compuesto de ensayo usando un conjunto de pistola de rociar de DeVilbiss a una presión de aire de 2,8 kg/cm².man. Esta aplicación que duró



27 FEB 1974

25 segundos, fue suficiente para humedecer las plantas hasta escurrimiento. Como control se rociaron también sobre las plantas infestadas 100-110 mililitros de una solución acuosa que contenía acetona y un emulgente en las mismas concentraciones que la formulación del compuesto en ensayo, pero que no contenía el compuesto en ensayo. Las plantas rociadas fueron mantenidas a 80-5 por ciento de humedad relativa durante seis días, después de lo cual se efectuó una cuenta de mortalidad de formas móviles. El examen microscópico de formas móviles se efectuó sobre las hojas de las plantas de ensayo. Los individuos que eran capaces de moverse al pincharles, se consideraron vivos.

Ensayo nematocida

El organismo de ensayo usado fue la larva migratoria infectiva del nemátodo de la agalla radicular, Meloidogyne incognita var. acrita, criado en invernadero sobre raíces de plantas de pepino. Las plantas infestadas fueron separadas del cultivo y las raíces fueron cortadas muy finamente. Se añadió una pequeña cantidad de este inóculo a un pote de medio litro aproximadamente que contenía unos 180 cc de tierra. Los potes se taparon e incubaron durante una semana a temperatura ambiente. Durante este periodo los huevos del nemátodo fueron madurados y las formas larvarias emigraron hacia la tierra.

Se añadieron diez mililitros de la formulación

de ensayo a cada uno de los dos potes para cada dosis ensayada. Después de la adición del compuesto químico, se taparon los potes, y se mezclaron a fondo los conteni dos en un molino de bolas durante 5 minutos.

5 Los compuestos de ensayo fueron formulados me diante un procedimiento tipo de disolución en acetona, adición de un emulgente y dilución con agua. Se lleva- ron a cabo ensayos primarios de selección a 3,33 m.g. del compuesto de ensayo por pote.

10 Los potes se dejaron tapados a temperatura ambiente durante un periodo de 48 horas, y los conteni dos se pasaron entonces a tiestos de 7,5 cm. Seguidamen- te, los tiestos fueron sembrados con pepinos como culti- vo indicador y se colocaron en el invernadero donde fue- ron cuidados del modo normal durante 3 semanas aproxima damente.

15 Las plantas de pepino fueron tomadas después de los tiestos, se separó la tierra de las raíces y se clasificó visualmente el daño que se produjo.

20 Los resultados de estos ensayos se indican en la Tabla I que figura seguidamente. En estos ensayos se clasificó del modo siguiente la actividad pesticida de los compuestos contra áfidos, ácaros, Esciara Meri- dional, Escarabajo de la Judía y mosca doméstica:

25

A = Represión excelente

15.9.1976

B = Represión parcial

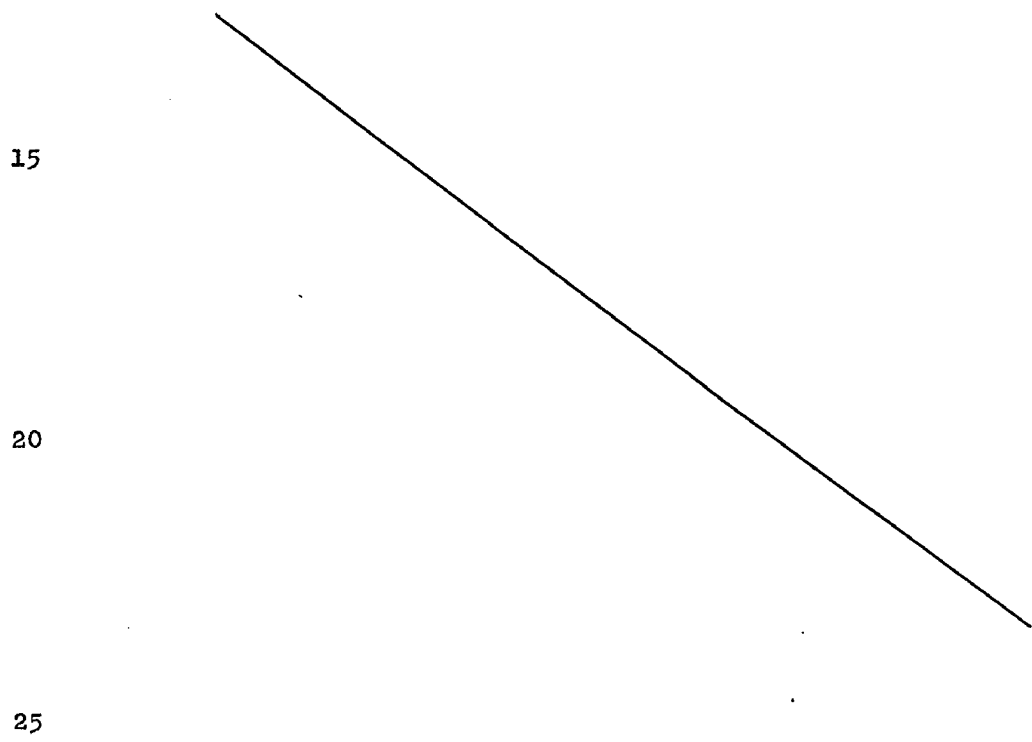
C = No hay represión

En el ensayo para comprobar la actividad con
tra nemátodos, la actividad se clasificó como sigue:

- 5 1 = Daño grave, igual al de plantas sin
 tratar
- 2 = Daño moderado
- 3 = Daño ligero
- 4 = Daño muy ligero
- 10 5 = No hay daño, represión perfecta

Los asteriscos indican que no se efectuó ensa

yo.



15.9.76



TABLA I

Nombre	F. de F. (°C)	LAGA						
		Afidos	Acaros	Usciara Meridional	Uscarabajo de la judía	Mosca	Nematodos	
5								
4-(metilcarbamoiloximino)-1,3-oxatiolano (sin)	100,0-101,5	A	A	A	A	A	4	
4-(metilcarbamoiloximino)-1,3-oxatiolano (anti)	138,0-140,0	A	B	B	B	A	-	
4-(Fenilcarbamoiloximino)-1,3-oxatiolano (sin)	147,0-148,0	C	C	C	C	C	3	
4-(2,4-dimetilfenilcarbamoiloximino)-1,3-oxatiolano (sin)	124,0-126,0	G	B	C	C	C	-	
4-(dimetilcarbamoiloximino)-1,3-oxatiolano (sin)	87,5-88,0	A	C	C	C	A	1	
4-(carbamoiloximino)-1,3-oxatiolano (sin)	131,0-133,0	-	C	C	C	A	1	
4-(2-cloroetilcarbamoiloximino)-1,3-oxatiolano (19% sin; 81% anti)	77,5-83,0	C	C	C	C	C	1	
4-(2-cloroetilcarbamoiloximino)-1,3-oxatiolano (sin)	100,0-101,0	C	C	C	C	A	-	
4-(metilcarbamoiloximino)-5-metil-1,3-oxatiolano (sin)	70,0-71,5	A	B	A	A	A	3	
25								

TABLA I

	<u>Nombre</u>	<u>P. de F. (°C)</u>	<u>Af</u>
5	4-(metilcarbamoiloximino)-1,3-oxatiolano (<u>sin</u>)	100,0-101,5	
10	4-(metilcarbamoiloximino)-1,3-oxatiolano (<u>anti</u>)	138,0-140,0	
	4-(fenilcarbamoiloximino)-1,3-oxatiolano (<u>sin</u>)	147,0-148,0	
15	4-(2,4-dimetilfenilcarbamoiloximino)-1,3-oxatiolano (<u>sin</u>)	124,0-126,0	
	4-(dimetilcarbamoiloximino)-1,3-oxatiolano (<u>sin</u>)	87,5-88,0	
	4-(carbamoiloximino)-1,3-oxatiolano (<u>sin</u>)	131,0-133,0	
20	4-(2-cloroetilcarbamoiloximino)-1,3-oxatiolano (19% <u>sin</u> ; 81% <u>anti</u>)	77,5-83,0	
	4-(2-cloroetilcarbamoiloximino)-1,3-oxatiolano (<u>sin</u>)	100,0-101,0	
28	4-(metilcarbamoiloximino)-5-metil-1,3-oxatiolano (<u>sin</u>)	70,0-71,5	



TABLA I

T. (°C)	PLAGA					
	<u>Afidos</u>	<u>Acaros</u>	<u>Esciara Meridional</u>	<u>Escarabajo de la judía</u>	<u>Mosca</u>	<u>Nemátodos</u>
-101,5	A	A	A	A	A	4
-140,0	A	B	B	B	A	-
-148,0	C	C	C	C	C	3
-126,0	C	B	C	C	C	-
-88,0	A	C	C	C	A	1
-133,0	-	C	C	C	A	1
-83,0	C	C	C	C	C	1
-101,0	C	C	C	C	A	-
-71,5	A	B	A	A	A	3



TABLA I continuación)

PLAGA

	Nombre	P. de F. (°C)	Afidos	Acaros	Esciara Meridional	Escarabajo de la judía	Mosca	Nemátodos
5	4-(fenilcarbamoiloximino)-5-metil-1,3-oxatiolano (<u>sin</u>)	118,0-119,0	A	C	C	A	A	3
10	4-(dimetilcarbamoiloximino-5-metil-1,3-oxatiolano (<u>sin</u>))	58-60	A	B	C	A	A	1
	4-(carbamoiloximino)-5-metil-1,3-oxatiolano (63% <u>sin</u> /37% <u>anti</u>)	‡	C	C	C	B	B	1
15	4-(2-cloroetilcarbamoiloximino)-5-metil-1,3-oxatiolano (<u>sin</u>)	88,5-90,5	B	B	A	A	A	3
	4-(etilcarbamoiloximino)-5-metil-1,3-oxatiolano	76,5-77,0	A	A	A	A	A	-
20	4-(alilcarbamoiloximino)-5-metil-1,3-oxatiolano (<u>sin</u>)	66,0-67,5	C	C	C	C	B	-
	4-(metoximetilcarbamoiloximino)-5-metil-1,3-oxatiolano (<u>sin</u>)	78,0-79,0	A	B	B	C	A	-
25	4-(metilcarbamoiloximino)-5-metil-1,3-oxatiolano-3-óxido (mezcla de isómeros (<u>sin</u>))	115,0-120,0	A	C	C	C	C	-
			A	B	B	A	A	-

TABLA I

	<u>Nombre</u>	<u>P. de F. (°C)</u>
5	4-(fenilcarbamoiloximino)-5-metil-1,3-oxatiolano (<u>sin</u>)	118,0-119,0
10	4-(dimetilcarbamoiloximino)-5-metil-1,3-oxatiolano (<u>sin</u>)	58-60
	4-(carbamoiloximino)-5-metil-1,3-oxatiolano (63% <u>sin</u> /37% <u>anti</u>)	*
15	4-(2-cloroetilcarbamoiloximino)-5-metil-1,3-oxatiolano (<u>sin</u>)	88,5-90,5
	4-(etilcarbamoiloximino)-5-metil-1,3-oxatiolano	76,5-77,0
	4-(alilcarbamoiloximino)-5-metil-1,3-oxatiolano (<u>sin</u>)	66,0-67,5
20	4-(metoximetilcarbamoiloximino)-5-metil-1,3-oxatiolano (<u>sin</u>)	78,0-79,0
	4-(metilcarbamoiloximino)-5-metil-1,3-oxatiolano-3-óxido (mezcla de isómeros (<u>sin</u>))	115,0-120,0

25



TABLA I (continuación)

<u>P. de F. (°C)</u>	<u>PLAGA</u>					
	<u>Afidos</u>	<u>Acaros</u>	<u>Esciara Meridional</u>	<u>Escarabajo de la judía</u>	<u>Mosca</u>	<u>Nemátodos</u>
118,0-119,0	A	C	C	A	A	3
58-60	A	B	C	A	A	1
*	G	C	C	B	B	1
88,5-90,5	B	B	A	A	A	3
76,5-77,0	A	A	A	A	A	-
66,0-67,5	C	C	C	C	B	-
78,0-79,0	A	B	B	C	A	-
115,0-120,0	A	C	C	C	C	-
	A	B	B	A	A	-

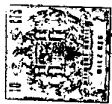


TABLA I (continuación)

Nombre	P. de F. (°C)	PLAGA					Nemátodos
		Afidos	Acaros	Escarabaja Meridional	Escarabajo de la judía	Mosca	
4-(metilcarbamoiloximino)-5-metil-1,3-oxatiolano-3,3-dióxido (<u>sin</u>)	**	-	C	C	B	C	I
4-(N-metil-N-triclorometanosulfenilcarbamoiloximino)-5-metil-1,3-oxatiolano (<u>sin</u>)	58,0-60,0	A	B	C	B	A	-
4-(N-metil-N-acetilcarbamoiloximino)-5-metil-1,3-oxatiolano (<u>sin</u>)	109,0-110,0	A	A	A	A	A	-
4-(metilcarbamoiloximino)-2-metil-1,3-oxatiolano (<u>sin</u>)	77,0-79,0	A	C	C	B	A	-
4-(metilcarbamoiloximino)-2-metil-1,3-oxatiolano (<u>anti</u>)	128-137 (desc.)	A	B	A	A	A	I
4-(metilcarbamoiloximino)-2-etil-1,3-oxatiolano (<u>sin</u>)	110,5-111,5	A	B	B	A	A	I
4-(metilcarbamoiloximino)-5-etil-1,3-oxatiolano (<u>sin</u>)	63,0-65,0	A	C	C	B	A	I
4-(metilcarbamoiloximino)-5-propil-1,3-oxatiolano (<u>sin</u>)	65,0-66,0	-	C	C	B	A	I

5

10

15

20

25

TABLA I (c)

	Nombre	P. de F. (°C)	Ap
5	4-(metilcarbamoiloximino)-5-metil-1,3-oxatiolano-3,3-dióxido (<u>sin</u>)	**	
10	4-(N-metil-N-triclorometanosulfenilcarbamoiloximino)-5-metil-1,3-oxatiolano (<u>sin</u>)	58,0-60,0	
	4-(N-metil-N-acetilcarbamoiloximino)-5-metil-1,3-oxatiolano (<u>sin</u>)	109,0-110,0	
15	4-(metilcarbamoiloximino)-2-metil-1,3-oxatiolano (<u>sin</u>)	77,0-79,0	
	4-(metilcarbamoiloximino)-2-metil-1,3-oxatiolano (<u>anti</u>)	128-137 (desc.)	A
20	4-(metilcarbamoiloximino)-2-etil-1,3-oxatiolano (<u>sin</u>)	110,5-111,5	A
	4-(metilcarbamoiloximino)-5-etil-1,3-oxatiolano (<u>sin</u>)	63,0-65,0	A
25	4-(metilcarbamoiloximino)-5-propil-1,3-oxatiolano (<u>sin</u>)	65,0-66,0	-



TABLA I (continuación)

Temperatura F. (°C)	PLAGA					
	<u>Afidos</u>	<u>Acaros</u>	<u>Esciaría Meridional</u>	<u>Escarabajo de la judía</u>	<u>Mosca</u>	<u>Nemátodos</u>
x	-	C	C	B	C	1
8,0-60,0	A	B	C	B	A	-
1,0-110,0	A	A	A	A	A	-
1,0-79,0	A	C	C	B	A	-
3-137 (desc.)	A	B	A	A	A	1
0,5-111,5	A	B	B	A	A	1
3,0-65,0	A	C	C	B	A	1
5,0-66,0	-	C	C	B	A	1

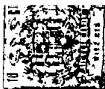


TABLA I (continuación)

5	Nombre	P. de F. (°C)	PLAGA					
			Afidos	Acaros	Esciara Meridional	Escarabajo de la judía	Mosca	Nemátodos
	4-(metilcarbamoiloximino)-5-propil-1,3-oxatiolano (<u>anti</u>)	90,0-91,5	C	C	C	C	A	1
10	4-(carbamoiloximino)-5-propil-1,3-oxatiolano (<u>sin</u>)	96,0-96,5	A	A	A	A	A	3
	4-(metilcarbamoiloximino)-5-isopropil-1,3-oxatiolano (<u>sin</u>)	71,0-73,0	B	B	A	A	C	1
15	4-(metilcarbamoiloximino)-5-(2-metoxietil)-1,3-oxatiolano (<u>sin</u>)	94,8-96,0	A	B	B	A	A	1
	4-(metilcarbamoiloximino)-5-metoximetil-1,3-oxatiolano (<u>sin</u>)	105,5-106,5	A	B	C	C	A	1
20	4-(metilcarbamoiloximino)-2,5-dimetil-1,3-oxatiolano (50/50 <u>cis/trans</u> ; <u>sin</u>)	***	A	B	B	B	A	3
	4-(etilcarbamoiloximino)-2,5-dimetil-1,3-oxatiolano (50/50 <u>cis/trans</u> ; <u>sin</u>)	64,0-70,0	A	A	A	A	A	3
25	4-(alilcarbamoiloximino)-2,5-dimetil-1,3-oxatiolano (50/50 <u>cis/trans</u> ; <u>sin</u>)	****	C	C	C	C	A	1

TABLA I

	Nombre	P. de F. (°C)
5	4-(metilcarbamoiloximino)-5-propil-1,3-oxatiolano (<u>anti</u>)	90,0-91,5
10	4-(carbamoiloximino)-5-propil-1,3-oxatiolano (<u>sin</u>)	96,0-96,5
	4-(metilcarbamoiloximino)-5-isopropil-1,3-oxatiolano (<u>sin</u>)	71,0-73,0
15	4-(metilcarbamoiloximino)-5-(2-metoxietil)-1,3-oxatiolano (<u>sin</u>)	94,8-96,0
	4-(metilcarbamoiloximino)-5-metoximetil-1,3-oxatiolano (<u>sin</u>)	105,5-106,5
	4-(metilcarbamoiloximino)-2,5-dimetil-1,3-oxatiolano (50/50 <u>cis/trans</u> ; <u>sin</u>)	***
20	4-(etilcarbamoiloximino)-2,5-dimetil-1,3-oxatiolano (50/50 <u>cis/trans</u> ; <u>sin</u>)	64,0-70,0
	4-(alilcarbamoiloximino)-2,5-dimetil-1,3-oxatiolano (50/50 <u>cis/trans</u> ; <u>sin</u>)	****

25



TABLA I (continuación)

. de F. (°C)	PLAGA					
	<u>Afidos</u>	<u>Acaros</u>	<u>Esciara Meridional</u>	<u>Escarabajo de la judía</u>	<u>Mosca</u>	<u>Nemátodos</u>
90,0-91,5	C	C	C	C	A	1
96,0-96,5	A	A	A	A	A	3
71,0-73,0	B	B	A	A	C	1
94,8-96,0	A	B	B	A	A	1
105,5-106,5	A	B	C	C	A	1
XXXX	A	B	B	B	A	3
64,0-70,0	A	A	A	A	A	3
XXXXX	C	C	C	C	A	1



TABLA I (continuación)

Nombre	P. de F. (°C)	PLAGA					
		Afidos	Acaros	Esciara Meridional	Escarabajo de la judía	Mosca	Nematodos
4-(metilcarbamoiloximino)-2-propil-5-metil-1,3-oxatiolano (Isómero A: <u>sin</u>)	88,5-89,0	-	-	B	-	A	-
4-(metilcarbamoiloximino)-2-propil-5-metil-1,3-oxatiolano (Isómero B: <u>sin</u>)	59,0-61,0	C	C	B	A	A	-
4-(metilcarbamoiloximino)-2-propil-5-metil-1,3-oxatiolano-5-óxido (Isómeros mixtos: <u>sin</u>)	103,5-110,5	A	B	C	A	A	1
3-(metilcarbamoiloximino)-1,4-oxatiano (<u>sin</u>)	102-103	C	B	B	A	A	-
2-(metilcarbamoiloximino)-3,3-dimetil-1,4-oxatiano	67,0-68,0	A	B	C	A	A	-
4-(N-metil-N-acetilcarbamoiloximino)-1,3-oxatiolano	107-109	A	A	A	A	A	1
4-(etilcarbamoiloximino)1,3-oxatiolano	41-43	A	A	A	C	A	-
4-(N-acetil-N-etilcarbamoiloximino)-5-metil-1,3-oxatiolano	67-68	A	A	C	C	A	-
4-(N-triclorometanosulfenil-N-metilcarbamoiloximino)-1,3-oxatiolano	98-99	A	A	C	C	A	-

TABLA I

	<u>Nombre</u>	<u>P. de F. (°C)</u>	<u>A.</u>
5	4-(metilcarbamoiloximino)-2-propil-5-metil-1,3-oxatiolano (Isómero A: <u>sin</u>)	88,5-89,0	
10	4-(metilcarbamoiloximino)-2-propil-5-metil-1,3-oxatiolano (Isómero B: <u>sin</u>)	59,0-61,0	
	4-(metilcarbamoiloximino)-2-propil-5-metil-1,3-oxatiolano-3-óxido (Isómeros mixtos: <u>sin</u>)	103,5-110,5	
15	3-(metilcarbamoiloximino)-1,4-oxatiano (<u>sin</u>)	102-103	
	2-(metilcarbamoiloximino)-3,3-dimetil-1,4-oxatiano	67,0-68,0	
20	4-(N-metil-N-acetilcarbamoiloximino)-1,3-oxatiolano	107-109	
	4-(etilcarbamoiloximino)1,3-oxatiolano	41-43	
	4-(N-acetil-N-etilcarbamoiloximino)-5-metil-1,3-oxatiolano	67-68	
25	4-(N-triclorometanosulfenil-N-metilcarbamoiloximino)-1,3-oxatiolano	98-99	



TABLA I (continuación)

<u>de F. (°C)</u>	<u>FLAGA</u>					
	<u>Afidos</u>	<u>Acaros</u>	<u>Esciara Meridional</u>	<u>Escarabajo de la judía</u>	<u>Mosca</u>	<u>Nemátodos</u>
8,5-89,0	-	-	B	-	A	-
9,0-61,0	C	C	B	A	A	-
13,5-110,5	A	B	C	A	A	1
20,0-103	C	B	B	A	A	-
67,0-68,0	A	B	C	A	A	-
20,7-109	A	A	A	A	A	1
41-43	A	A	A	C	A	-
67-68	A	A	C	C	A	-
98-99						



* IR - (Neto): MF(2,88), MF(3,00), D(3,35), D(3,41), D(3,49), MF-a(5,78), F(6,20), F(6,35), D(6,91), MF-a(7,2-7,5) F(7,63), M(8,00), M(8,69), F(9,00), F(9,36), M(9,65), F-a(9,9-10,2), MF-a(10,4-11,0), D(11,3, 11,61, 13,00, 13,41), F-a(13,95).

5

** IR -(Neto): F(2,91), F(3,31), F(3,39), MF-a(5,5-5,9), D(6,0), MF(6,52), M(6,85, 7,00), F(7,21), MF(7,41), MF-a(8,0), F(8,48), F(8,68), F-a(9,0-9,6), MF-a(10,6), M(10,95), F(11,75), F(12,76), M-a(13,05).

10

*** IR - (Neto): M(3,00), M(3,40), MF(5,75), M(6,19), F(6,61), M(6,90, 7,05, 7,25), D(7,50, 7,66), F-a(7,9-8,1), M(8,50), M(8,76), M-a(8,8-9,4), D(9,78, 9,98), MF(10,56), F(10,80), D(11,6, 11,8, 13,10).

15

**** IR - (Neto): M(2,98), D(3,71), M(3,83, 3,40), MF-a(5,6-6,0), F(6,18), MF-a(6,5-6,8), F(6,90), F(7,22), F-a(7,7-8,3), F(8,5-8,9), F(9,3), F(10,05), MF-a(10,5-11,0), M(11,55-11,87), M-a(13,1-14,2).

20

MF = Muy fuerte; F = Fuerte; M = Media D = Débil, a = ancha; sólo se anotan las bandas sobresalientes y/o de diagnóstico.

25



27

5 A dosis más altas puede esperarse que la totalidad de las composiciones anteriores exhiban alguna actividad contra las diversas especies de ensayo, no obstante los datos presentados en la Tabla I anterior indican con claridad un grado bastante elevado de selectividad para algunas composiciones y un amplio espectro de actividad para otras.

10 Ha de entenderse que las especies de insectos empleadas en los ensayos anteriores son simplemente representativas de una amplia variedad de plagas que pueden ser reprimidas mediante el empleo de los compuestos presentes. Estos compuestos demuestran una toxicidad sistémica así como de contacto contra insectos y ácaros.

15 Debe apreciarse que además de su actividad insecticida y acaricida, los compuestos presentes mostraron también una actividad nematocida notable.

20 Los compuestos considerados en esta invención pueden ser aplicados como insecticidas, acaricidas y nematocidas conforme a métodos conocidos por los expertos en la técnica. Las composiciones pesticidas que contienen los compuestos como tóxico activo comprenderán habitualmente un excipiente y/o un diluyente, tanto líquido como sólido.

25 Los diluyentes o excipientes líquidos adecua-



dos incluyen agua, destilados de petróleo u otros excipien-
tes líquidos con o sin agentes tensoactivos. Pueden prepa-
rarse concentrados líquidos disolviendo uno de estos com-
puestos con un disolvente no fitotóxico tal como acetona,
5 xileno o nitrobenzeno y dispersando los tóxicos en agua
con el uso de agentes dispersantes, emulsionantes y ten-
sioactivos adecuados.

La elección de agentes dispersantes y emulsio-
nantes y la cantidad empleada viene dictada por la natu-
10 raleza de la composición y la capacidad del agente para
facilitar la dispersión del tóxico. En general es desea-
ble usar tan pequeña cantidad del agente como sea posible,
consistente con la dispersión deseada del tóxico en la pul-
verización, de modo que la lluvia no vuelva a emulsionar
15 el tóxico después de que se aplica a la planta y sea arras-
trado de la planta. Pueden emplearse agentes dispersantes
y emulsionantes no iónicos, aniónicos o catiónicos, por
ejemplo, los productos de condensación de óxidos de alco-
hílico con fenol y ácidos orgánicos, alcohol-aril-sulfona-
20 tos, alcoholes eterificados complejos, compuestos de amo-
nio cuaternario y semejantes.

En la preparación de polvos humectables o compo-
siciones en polvo fino o granuladas, el ingrediente acti-
vo se dispersa en y sobre un excipiente sólido apropiada-
25 mente dividido tal como arcilla, talco, bentonita, tierra



de diatomeas, arcilla esméctica y semejantes. En la formulación de los polvos humectables pueden ser incluidos los agentes dispersantes antes citados así como también lignosulfonatos.

5 La cantidad requerida de los tóxicos considerados en esta Memoria puede ser aplicada por hectárea tratada en 9,4 a 1880 litros o más de excipiente y/o diluyente líquido o en cantidad comprendida entre 2,3 y 226 kg de excipiente y/o diluyente sólido. La concentración en el
10 concentrado líquido variará habitualmente entre el 10 y el 95 por ciento en peso aproximadamente y en la formulación sólida entre el 0,5 y el 90 por ciento en peso aproximadamente. Las pulverizaciones, polvos finos o gránulos satisfactorios, para uso general contienen de 0,28 a 17
15 kgs de tóxico activo por hectárea.

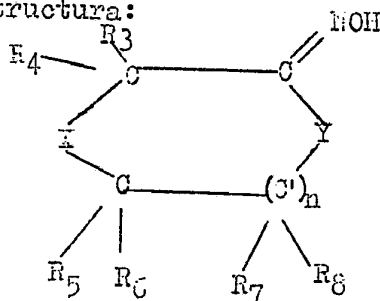
 Los pesticidas considerados en esta Memoria evitan el ataque por insectos, ácaros y nemátodos sobre plantas u otras sustancias a que se aplican los pesticidas, y tienen una toxicidad residual relativamente alta. Con
20 respecto a las plantas, tienen un alto margen de seguridad ya que cuando se usan en cantidad suficiente para matar o repeler los insectos no queman o dañan la planta, y resisten a las inclemencias atmosféricas lo que incluye el arrastre ocasionado por la lluvia, la descomposición
25 por la luz ultra-violeta, la oxidación o la hidrólisis en



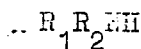
28 SET. 1974

presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5 12.- Un procedimiento para obtener compuestos útiles en agricultura que comprende hacer reaccionar fosgeno con un compuesto de oxima heterocíclica que tiene la estructura:



15 y después hacer reaccionar el compuesto de clorocarbamoiloximino resultante con un compuesto de amina que tiene la estructura:



25 en la que R_1 y R_2 pueden ser iguales o diferentes y pueden ser hidrógeno, alcoholo inferior, alcoholo inferior sustituido con halógeno, cicloalcoholo, alcoxialcoholo inferior, alcoholtilcoholo inferior, alcoholulfonilalcoholo inferior, alcoholulfonilalcoholo inferior, alqueno inferior, alquino inferior, arilo, arilo sustituido con uno o más sustituyentes de halógeno, al



cohilo inferior o alcoxi inferior; alcanoil inferior,
alcoxi o alcanosulfenilo inferior sustituido con haló-
geno, con la condición de que cuando R_1 es alcoxi infe-
rior, alcanoil inferior o alcanosulfenilo inferior sus-
5 tituido con halógeno, R_2 es hidrógeno o alcohol inferior;
 R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 y R_8 pueden ser iguales o diferentes
y pueden ser hidrógeno, alcohol, alqueno, alcoxialco-
hilo, alcoholtilioalcohol, alcoholisulfenilalcohol, o al-
coholisulfonilalcohol, con la condición de que ningún gru-
10 po sustituyente puede contener más de seis átomos de car-
bono; X e Y pueden ser O, S, SO ó SO_2 con la condición
de que X ó Y es O y que cuando X es O, Y es diferente de
O y cuando Y es O, X es diferente de O; y n es 0 ó 1.

2ª.- Un procedimiento según la reivindica-
15 ción 1ª, en el que X es O e Y es S, SO o SO_2 .

3ª.- Un procedimiento según la reivindica-
ción 1ª, en el que Y es O y X es S, SO o SO_2 .

4ª.- Un procedimiento según la reivindica-
ción 1ª, en el que n es 0.

20 5ª.- Un procedimiento según la reivindica-
ción 1ª, en el que n es 1.

6ª.- Un procedimiento según la reivindica-
ción 1ª, en el que R_1 es hidrógeno y R_2 es metilo.

25 7ª.- Un procedimiento según la reivindica-
ción 1ª, en el que R_1 es metilo y R_2 es trihalometanosulfe



nilo.

8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que X es S, Y es O, n es 1 y R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ y R₈ son individualmente hidrógeno o alcoholo.

5 9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 6ª, en el que R₁ es hidrógeno o metilo y R₂ es metilo o trihalometanosulfenilo.

10 10ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en donde X es O, Y es S, y R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ y R₈ son individualmente hidrógeno o alcoholo.

11ª.- Un procedimiento para obtener compuestos útiles en agricultura.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

15 Esta Memoria consta de sesenta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

1 ABR. 1976

P.A.

Alberio de...
Por Poder...