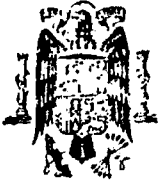


MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	447319	10	A1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION	24 ABR 1976		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	575.247		7-5-1975		EE.UU.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C07C;C07D//A01N		

64	TITULO DE LA INVENCION
	Procedimiento para preparar nuevos compuestos plaguicidas.

71	SOLICITANTE (S)
	THE UPJOHN COMPANY. (sociedad de EE.UU.).

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	KALAMAZOO, MICHIGAN (EE.UU.) 301 Henrietta Street.

72	INVENTOR (ES)
	Victor Lawrence RIZZO (de nacionalidad norteamericana).

73	TITULAR (ES)
	THE UPJOHN COMPANY. (sociedad de EE.UU.).

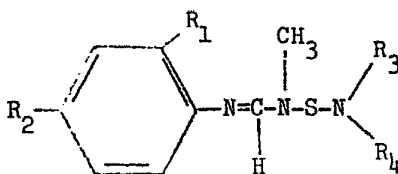
74	REPRESENTANTE
	D. Carlos ROEB UNGEHEUER.

1

EXTRACTO DE LA ESPECIFICACION

Se exponen nuevos compuestos plaguicidas de la fórmula:

5



10

en donde R<sub>1</sub> es alquilo inferior de uno a 4 átomos de carbono;  
R<sub>2</sub> es hidrógeno, halógeno o alquilo inferior de uno a 4 átomos de  
carbono; R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son iguales o diferentes y son hidrógeno, alquilo  
de uno a 8 átomos de carbono inclusive; haloalquilo, arilalquilo  
y <sup>0</sup>C-alquilo en donde alquilo tiene de uno a 4 átomos de carbono,  
cicloalquilo de 3 a 6 átomos de carbono, arilo; y R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> tomados  
en conjunto son un miembro seleccionado del grupo piperidina,  
morfolina, pirazol, tribromopirazol, N-metilpiperazina, pírrrol,  
pirrolidina, pirrolidona.

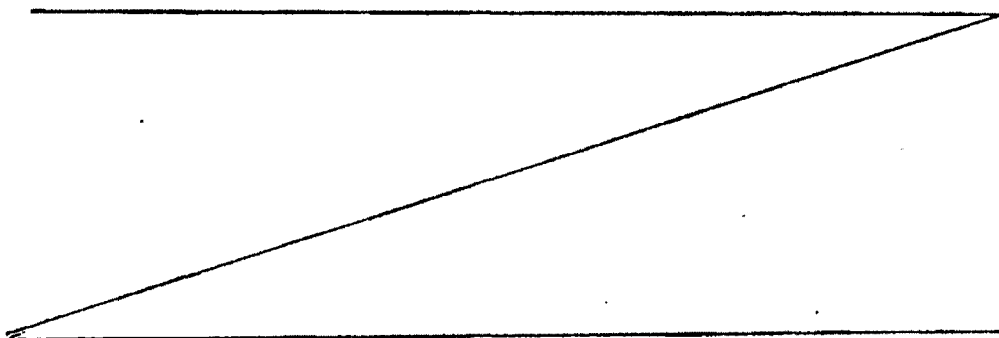
15

20

Los compuestos se combinan con vehículos para preparar  
composiciones, y son útiles para controlar plagas producidas  
por insectos ya sea como un insecticida o modificador del compor-  
tamiento y son particularmente efectivos como acaricidas.

25

30

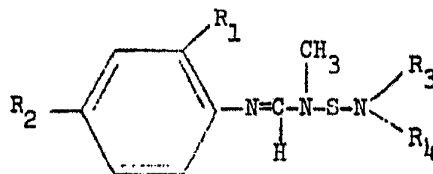


BREVE RESUMEN DE LA INVENCION

Se presentan nuevos compuestos de la Fórmula I, útiles como insecticidas o modificadores del comportamiento de los insectos. Las composiciones consisten de un compuesto de la Fórmula I y un vehículo y se expone un método para reducir la cantidad de insectos indeseables.

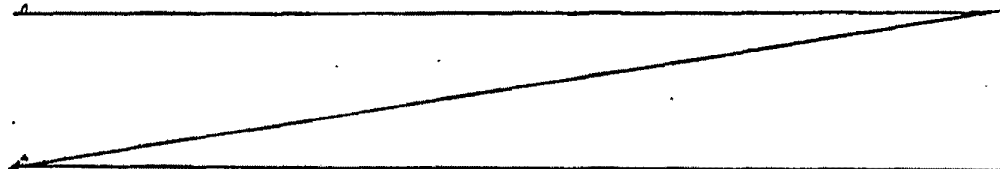
DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Los compuestos de la fórmula:

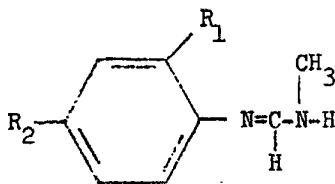


Fórmula I

en donde R<sub>1</sub> es alquilo inferior de uno a 4 átomos de carbono; R<sub>2</sub> es hidrógeno, halógeno o alquilo inferior de uno a 4 átomos de carbono; R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son iguales o diferentes y son hidrógeno, alquilo de uno a 8 átomos de carbono; haloalquilo, arilalquilo y C-alquilo en donde alquilo tiene de uno a 4 átomos de carbono, cicloalquilo de 3 a 6 átomos de carbono, arilo; y R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> tomados en conjunto son un miembro seleccionado del grupo piperidina, morfolina, pirazol, tribromopirazol, N-metilpiperazina, pirrol, pirrolidina, pirrolidona, se preparan haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula:



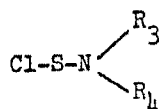
1



Fórmula II

5

en donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se definen como anteriormente, con un cloruro de amidosulfenilo de la fórmula:



Fórmula III

10

en donde R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> se definen como anteriormente.

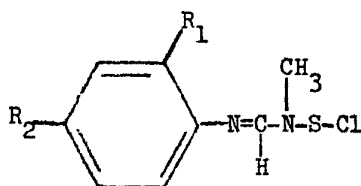
Los materiales de partida de la Fórmula II se exponen en la solicitud de patente copendiente Serie No. 366,999 presentada el primero de junio de 1973, ahora permitida. Los cloruros de amidosulfenilo de la Fórmula III son conocidos y pueden prepararse, por ejemplo como se expone en la Patente Alemana 1,131,222 publicada el 14 de junio de 1962.

15

20

Un procedimiento alternativo es hacer reaccionar una sal de ácido mineral de un compuesto de la Fórmula II con dicloruro de azufre en presencia de compuestos aceptores de ácido, definidos más adelante, para formar un compuesto de la fórmula:

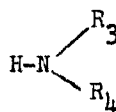
25



Fórmula IV

30

1 y luego hacer reaccionar con una amina de la fórmula:



5 en donde R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> se definen como anteriormente, en las condiciones de reacción previamente descritas.

Los compuestos de la Fórmula IV son nuevos intermediarios usados en este procedimiento alternativo y sus preparaciones se indican a continuación:

10 Preparación 1 Cloruro de metil-(N-2,4-xililformamidoil)amido-sulfenilo

A una solución de 19.8 g (0.1 mol) de clorhidrato de  
15 N-metil-N'-2,4-xililformamidina en 250 ml de cloruro de metileno, se agregan 20.2 g (0.2 mol) de trietilamina. La mezcla de reacción se enfría hasta -10° C y se agrega gota a gota una solución de 10.3 g (0.1 mol) de dicloruro de azufre en 10 ml de dicloruro  
20 de metileno manteniendo la temperatura debajo de 0° C. Después del agregado, la mezcla de reacción se deja calentar hasta 15° C. Alrededor de las dos terceras partes del dicloruro de metileno se elimina en un evaporador rotatorio y se agregan 250 ml de hexano. El resto del dicloruro de metileno se elimina y se agregan 250 ml  
25 adicionales de hexano. En este momento el cloruro de sulfenilo y la suspensión de clorhidrato de trietilamina están listas para hacerse reaccionar con un compuesto amino apropiado.

30

---



1

Aunque la reacción anterior puede llevarse a cabo en un amplio margen de temperaturas, por ejemplo, de alrededor de  $-30^{\circ}\text{C}$  hasta alrededor de la temperatura de reflujo para la mezcla de reacción, se prefiere llevarla a cabo a alrededor de  $0^{\circ}\text{C}$ .

5

10

15

El progreso de la reacción anterior puede seguirse por métodos analíticos convencionales, tales como por ejemplo, análisis de resonancia magnética nuclear que mostrará las características espectrales de los compuestos (I) o por cromatografía en capa delgada que mostrará la aparición de los compuestos (I). Después de completar la reacción, los compuestos deseados (I) se separan fácilmente de la mezcla de reacción por métodos convencionales tales como filtración para eliminar los residuos sólidos y destilación para eliminar solventes.

Los siguientes ejemplos son ilustrativos del proceso y productos de la presente invención pero no deben considerarse como límites de la misma.

20

Ejemplo 1      N-metil-N'[(dimetilamino)tio]-N'-2,4-xililformamidina

25

30

A 14.6 g (0.09 mol) de N-metil-N'-2,4-xililformamidina en 250 ml de tetrahidrofurano se agregan 9.09 g (0.09 mol) de trietilamina. La mezcla de reacción se enfría hasta  $10^{\circ}\text{C}$  en un baño de hielo y se agregan a la solución revuelta 10.05 g (0.09 mol) de cloruro de dimetilamidossulfenilo. La mezcla de reacción se revuelve a la temperatura ambiente durante media hora, el sólido se separa por filtración y el solvente se elimina. El producto

---

1 se filtra por un filtro con placa filtrante de vidrio aglutinado  
para eliminar las trazas de impureza sólida. Se obtiene un  
rendimiento de 19.2 g (90.0%) de un aceite ámbar. La resonancia  
magnética nuclear y la cromatografía en capa delgada fueron  
5 razonables para el producto deseado.

Análisis:

Calculado para  $C_{12}H_{19}N_3S$ :

C, 60.72; H, 8.07; N, 17.70

10 Hallado:

C, 60.96; H, 8.20; N, 17.55

Ejemplo 2

N-metil-N-[(dimetilamino)tib]-N'-(2-metil-4-  
clorofenil)formamidina

15 A 10.9 g (0.06 mol) de N-metil-N'-(2-metil-4-clorofenil)-  
formamidina en 150 ml de tetrahidrofurano, se agregan 6.06 g  
(0.06 mol) de trietilamina. La mezcla de reacción se enfría hasta  
20 10° C en un baño de hielo y se agregan 6.7 g (0.06 mol) de cloruro  
de dimetilamidossulfenilo a la solución revuelta. La mezcla de  
reacción se revuelve a la temperatura ambiente durante media  
hora. El sólido se separa por filtración y el solvente se elimina.  
El residuo se toma en 200 ml de hexano y se extrae con 0.02 mol  
25 de ácido clorhídrico en 200 ml de agua. La capa de hexano se  
seca sobre sulfato de magnesio, se filtra y el solvente se elimina  
para dar 7.6 g (49%) de un aceite ámbar. La resonancia magnética  
nuclear y la cromatografía en capa delgada fueron razonables para  
30 el producto deseado.

---

Análisis:

Calculado para  $C_{11}H_{16}ClN_3S$ :

C, 51.25; H, 6.26; N, 16.30

Hallado:

C, 51.40; H, 6.23; N, 15.89

Ejemplo 3

N-metil-N'-[(difenilamino)tio]-N'-(2-metil-4-clorofenil)formamidina

A 16.9 g (0.1 mol) de difenilamina y 10.1 g (0.1 mol) de trietilamina en 250 ml de tetrahidrofurano, se agrega una solución de cloruro de N-metil-N'-(2-metil-4-clorofenil)formamidina-N-sulfenilo (0.1 mol) en tetrahidrofurano manteniendo la temperatura debajo de 25° C con ligero enfriamiento. Se revuelve 10 minutos a la temperatura ambiente, se filtra y se elimina el solvente. El residuo se toma en hexano y se lava con una solución de 8 g de ácido cítrico en 250 ml de agua. La capa de hexano se seca y el solvente se elimina. El producto se recristaliza de éter a -40° C para obtener 12.2 g (32% de rendimiento), P.F. 78-79°C.

Análisis:

Calculado para  $C_{21}H_{20}ClN_3S$ :

C, 66.04; H, 5.28; N, 11.00

Hallado:

C, 65.93; H, 5.20; N, 10.92

Ejemplo 4

N-metil-N-(N-metilpiperazinotio)-N'-2,4-xilil-formamidina

A 10.0 g (0.10 mol) de N-metilpiperazina en 250 ml de hexano

---

1 se agrega una solución de 0.05 mol de cloruro de N-metil-N'-  
2,4-xililformamidina-N-sulfenilo en hexano con ligero enfriamiento.  
La mezcla de reacción se revuelve durante media hora y el sólido  
se separa por filtración. La solución de hexano se extrae con  
5 0.02 mol de ácido clorhídrico en 200 ml de agua. La solución de  
hexano se seca y el solvente se elimina para obtener un aceite  
ámbar. La resonancia magnética nuclear es razonable para el  
producto deseado.

10 Ejemplo 5 N-metil-N-[(N-metilciclohexilamino)tio]-N'-  
(2-metil-4-clorofenil)formamidina

A 11.3 g (0.10 mol) de N-metilciclohexilamina en 250 ml de  
hexano se agrega una solución de 0.05 mol de cloruro de N-metil-  
15 N'-(2-metil-4-clorofenil)formamidina-N-sulfenilo en hexano con  
ligero enfriamiento. La mezcla de reacción se filtra y la solución  
de hexano se extrae con 0.02 mol de ácido clorhídrico en 200 ml  
de agua. La solución de hexano se seca y el solvente se elimina  
20 para obtener un aceite ámbar. La resonancia magnética nuclear es  
razonable para el producto deseado.

Ejemplo 6 N-metil-N-(díciclohexilamino)tio]-N'-2,4-xilil-  
formamidina

25 A 18.6 g (0.103 mol) de díciclohexilamina en 250 ml de  
hexano se agrega una solución de 0.05 mol de cloruro de N-metil-  
N'-2,4-xililformamidina-N-sulfenilo en hexano con ligero enfriamiento.  
La mezcla de reacción se revuelve durante media hora y el sólido  
30 se separa por filtración. El solvente se elimina y el sólido que

---

1 se obtiene se tritura con 10 ml de Skellysolve F frío y se recrisc-  
taliza de Skellysolve F para obtener 2.7 g de producto cristalino  
blanco que tiene un punto de fusión de 97-98° C.

Análisis:

5 Calculado para  $C_{22}H_{35}N_3S$ :

C, 70.73; H, 9.44; N, 11.25

Hallado:

10 C, 70.96; H, 9.64; N, 11.43

Ejemplo 7 . N-metil-N-[(díciclohexilamino)tio-N'-(2-metil-4-  
clorofenil)formamidina

15 A 18.6 g (0.103 mol) de díciclohexilamina en 250 ml de  
hexano se agrega una solución de 0.05 mol de cloruro de N-metil-  
N'-(2-metil-4-clorofenil)formamidina-N-sulfenilo en hexano con ligero  
enfriamiento. La mezcla de reacción se revuelve durante media hora  
y el sólido se separa por filtración. El solvente se elimina y  
20 el sólido que se obtiene se tritura con 10 ml de Skellysolve F  
frío y luego se recristaliza de Skellysolve B para obtener 1.9 g  
de producto cristalino blanco que tiene un punto de fusión de  
110-111° C.

25 Análisis:

Calculado para  $C_{21}H_{32}ClN_3S$ :

C, 64.01; H, 8.19; N, 10.66

Hallado:

30 C, 64.23; H, 8.68; N, 10.65

---

1 Ejemplo 8 N-metil-N-[(dibencilamino)tio]-N'-(2-metil-4-  
clorofenil)formamidina

A 19.7 g (0.10 mol) de dibencilamina en 300 ml de hexano se  
agrega una solución de 0.05 mol de cloruro de N-metil-N'-(2-  
5 metil-4-clorofenil)formamidina-N-sulfenilo en 400 ml de hexano con  
ligero enfriamiento. La mezcla de reacción se revuelve durante  
una y media horas y el sólido se separa por filtración. El solvente  
se elimina y el residuo se recristaliza de Skellysolve B para  
10 obtener 8.0 g (39% de rendimiento) de un sólido blanco, P.F.  
97-99° C.

Análisis:

Calculado para  $C_{23}H_{24}ClN_3S$ :  
15 C, 67.38; H, 5.90; N, 10.25

Hallado:

C, 67.49; H, 6.14; N, 10.12

Ejemplo 9 N-metil-N-[(dietilamino)tio]-N'-2,4-xililformamidina

20 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2, pero substituyendo  
el cloruro de dimetilamidossulfenilo por cloruro de dietilamido-  
sulfenilo, el producto se obtiene como un aceite ámbar; 7.2 g  
(90.5% de rendimiento). La resonancia magnética nuclear es  
25 razonable para el producto deseado.

Análisis:

Calculado para  $C_{14}H_{23}N_3S$ :  
30 C, 63.36; H, 8.73; N, 15.83

---

1

Hallado:

C, 63.44; H, 8.62; N, 15.85

Ejemplo 10 N-metil-N-[(di-n-propilamino)tio]-N'-2,4-xililformamidina

5

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2, pero substituyendo el cloruro de dimetilamidossulfenilo por cloruro de di-n-propilamidossulfenilo, el producto se obtiene como un aceite ámbar; 7.7 g (87.5% de rendimiento). La resonancia magnética nuclear es razonable para el producto deseado.

10

Análisis:

Calculado para  $C_{16}H_{27}N_3S$ :

C, 65.48; H, 9.27; N, 14.32

15

Hallado:

C, 65.18; H, 9.24; N, 14.32

Ejemplo 11 N-metil-N-[(diisopropilamino)tio]-N'-2,4-xililformamidina

20

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2, pero substituyendo el cloruro de dimetilamidossulfenilo por cloruro de diisopropilamidossulfenilo, el producto se obtiene como un aceite ámbar; 7.2 g (82.5% de rendimiento). La resonancia magnética nuclear es razonable para el producto deseado.

25

Análisis:

Calculado para  $C_{16}H_{27}N_3S$ :

C, 65.48; H, 9.27; N, 14.32

30

---

Hallado:

C, 65.90; H, 9.34; N, 14.34

Ejemplo 12 N-metil-N-[(di-n-butilamino)tió]-N'-2,4-xilil-formamidina

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2, pero substituyendo el cloruro de dimetilamidossulfenilo por cloruro de di-n-butilamido-sulfenilo, se obtiene el producto como un aceite ámbar; 8.0 g (83.5% de rendimiento). La resonancia magnética nuclear es razonable para el producto deseado.

Análisis:

Calculado para  $C_{18}H_{31}N_3S$ :

C, 67.24; H, 9.72; N, 13.07

Hallado:

C, 67.01; H, 9.58; N, 12.87

Ejemplo 13 N-metil-N-(morfolinotio)-N'-2,4-xililformamidina

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2, pero substituyendo el cloruro de dimetilamidossulfenilo por cloruro de morfolinosulfenilo, el producto se obtiene como un aceite ámbar; 25 g (90.0% de rendimiento). La resonancia magnética nuclear es razonable para el producto deseado.

Análisis:

Calculado para  $C_{14}H_{21}N_3OS$ :

C, 60.18; H, 7.54; N, 15.04.

1

5

10

15

20

25

30

---

1

Hallado:

C, 59.87; H, 7.41; N, 15.06

Ejemplo 14 N-metil-N-(piperidinotio)-N'-2,4-xililformamidina

5

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2, pero substituyendo el cloruro de dimetilamidossulfenilo por cloruro de piperidinosulfenilo, se obtiene el producto como un aceite ámbar; 5.8 g (70.0% de rendimiento). La resonancia magnética nuclear es razonable para el producto deseado.

10

Análisis:

Calculado para  $C_{15}H_{23}N_3S$ :

C, 64.94; H, 8.36; N, 15.15

Hallado:

15

C, 64.97; H, 8.18; N, 15.12

Ejemplo 15 N-metil-N-[(etil-n-butilamino)tio]-N'-2,4-xililformamidina

20

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2, pero substituyendo el cloruro de dimetilamidossulfenilo por cloruro de N-etil-N-n-butilamidossulfenilo, se obtiene el producto como un aceite ámbar; 6.6 g (71.5% de rendimiento).

Análisis:

25

Calculado para  $C_{16}H_{27}N_3S$ :

C, 65.48; H, 9.27; N, 14.32

Hallado:

C, 65.64; H, 9.29; N, 14.23

30

---

1 Ejemplo 16 N-metil-N-[(diisobutilamino)tio]-N'-2,4-xililforma-  
midina

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2, pero substituyendo  
el cloruro de dimetilamidossulfenilo por cloruro de diisobutilamido-  
5 sulfenilo, se obtiene el producto como un aceite ámbar; 8.3 g  
(86.5% de rendimiento). La resonancia magnética nuclear es  
razonable para el producto deseado.

Análisis:

10 Calculado para  $C_{18}H_{31}N_3S$ :

C, 67.24; H, 9.72; N, 13.07

Hallado:

C, 67.40; H, 9.29; N, 13.00

15 Ejemplo 17 N-metil-N-[(metil-n-butilamino)tio]-N'-2,4-xilil-  
formamidina

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2, pero substituyendo  
el cloruro de dimetilamidossulfenilo por cloruro de N-metil-N-n-  
20 butilamidossulfenilo, se obtiene el producto como un aceite ámbar;  
7.8 g (86.0% de rendimiento). La resonancia magnética nuclear  
es razonable para el producto deseado.

Análisis:

25 Calculado para  $C_{15}H_{25}N_3S$ :

C, 64.47; H, 9.02; N, 15.04

Hallado:

C, 63.98; H, 9.17; N, 14.34

1

Ejemplo 18 N-metil-N-[(metil-n-butilamino)tio]-N'-(2-metil-4-clorofenil)formamidina

5

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2, pero substituyendo el cloruro de dimetilamidossulfenilo por cloruro de N-metil-N-n-butilamidossulfenilo, se obtiene el producto como un aceite ámbar; 7.8 g (79.0% de rendimiento). La resonancia magnética nuclear es razonable para el producto deseado.

10

Análisis:

Calculado para  $C_{14}H_{22}N_3SCl$ :

N, 13.70

Hallado:

15

N, 14.01

Ejemplo 19 N-metil-N-[(dietilamino)tio]-N'-(2-metil-4-clorofenil)formamidina

20

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2, pero substituyendo el cloruro de dimetilamidossulfenilo por cloruro de dietilamidossulfenilo, se obtiene el producto como un aceite ámbar; 7.8 g (91.5% de rendimiento). La resonancia magnética nuclear es razonable para el producto deseado.

25

Análisis:

Calculado para  $C_{13}H_{20}N_3SCl$ :

C, 54.61; H, 7.05; N, 14.70

Hallado:

30

C, 54.57; H, 6.90; N, 14.73

---

1 Ejemplo 20 N-metil-N-[(di-n-propilamino)tio]-N'-(2-metil-4-  
clorofenil)formamidina

5 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2, pero substituyendo  
el cloruro de dimetilamidossulfenilo por cloruro de di-n-propilamido-  
sulfenilo, se obtiene el producto como un aceite ámbar; 7.7 g  
(82.0% de rendimiento). La resonancia magnética nuclear es  
razonable para el producto deseado.

Análisis:

10 Calculado para  $C_{15}H_{24}N_3SCl$ :  
C, 57.40; H, 7.71; N, 13.39

Hallado:

C, 57.71; H, 7.51; N, 13.12

15 Ejemplo 21 N-metil-N-[(diisopropilamino)tio]-N'-(2-metil-4-  
clorofenil)formamidina

20 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2, pero substituyendo  
el cloruro de dimetilamidossulfenilo por cloruro de diisopropilami-  
dosulfenilo, se obtiene el producto como un aceite ámbar; 8.0 g  
(85.0% de rendimiento). La resonancia magnética nuclear es  
razonable para el producto deseado.

Análisis:

25 Calculado para  $C_{15}H_{24}N_3SCl$ :  
C, 57.40; H, 7.71; N, 13.39

Hallado:

C, 57.44; H, 7.67; N, 13.48

30 Ejemplo 22 N-metil-N-[(di-n-butilamino)tio]-N'-(2-metil-4-  
clorofenil)formamidina

---

1

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2, pero substituyendo el cloruro de dimetilamidossulfenilo por cloruro de di-n-butilamido-sulfenilo, el producto se obtiene como un aceite ámbar; 8.4 g (81.5% de rendimiento). La resonancia magnética nuclear es razonable para el producto deseado.

5

Análisis:

Calculado para  $C_{17}H_{28}N_3SCl$ :

10

C, 59.72; H, 8.25; N, 12.29

Hallado:

C, 59.58; H, 8.55; N, 12.19

Ejemplo 23 N-metil-N-(piperidinotio)-N'-(2-metil-4-clorofenil)-formamidina

15

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2, pero substituyendo el cloruro de dimetilamidossulfenilo por cloruro de piperidinosulfenilo, se obtiene el producto como un aceite ámbar; 7.0 g (78.0% de rendimiento). La resonancia magnética nuclear es razonable para el producto deseado.

20

Análisis:

Calculado para  $C_{14}H_{20}N_3SCl$ :

25

C, 56.46; H, 6.77; N, 14.11

Hallado:

C, 56.34; H, 6.95; N, 13.91

Ejemplo 24 N-metil-N-[(etil-n-butylamino)tio]-N'-(2-metil-4-clorofenil)formamidina

30

1

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2, pero substituyendo el cloruro de dimetilamidossulfenilo por cloruro de N-etil-N-n-butilamidossulfenilo, se obtiene el producto como un aceite ámbar; 8.1 g (87.0% de rendimiento). La resonancia magnética nuclear es razonable para el producto deseado.

5

Análisis:

Calculado para  $C_{15}H_{24}N_3SCl$ :

C, 57.40; H, 7.71; N, 13.39

10

Hallado:

C, 57.25; H, 7.56; N, 13.41

Ejemplo 25 N-metil-N-[(diisobutilamino)tio]-N'-(2-metil-4-clorofenil)formamidina

15

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2, pero substituyendo el cloruro de dimetilamidossulfenilo por cloruro de diisobutilamidossulfenilo, se obtiene el producto como un aceite ámbar; 9.0 g (88.3% de rendimiento). La resonancia magnética nuclear es razonable para el producto deseado.

20

Análisis:

Calculado para  $C_{17}H_{28}N_3SCl$ :

C, 59.72; H, 8.25; N, 12.29

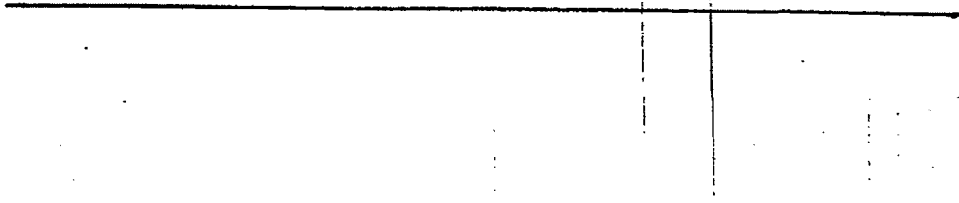
25

Hallado:

C, 59.88; H, 8.11; N, 12.27

Ejemplo 26 N-metil-N-[(p,p'-diclorodietilamino)tio]-N'-(2-metil-4-clorofenil)formamidina

30



1

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2, pero substituyendo el cloruro de dimetilamidossulfenilo por cloruro de  $\beta, \beta'$ -dicloro-dietilamidossulfenilo, se obtiene el producto como un aceite ámbar; 7.5 g (84.0% de rendimiento). La resonancia magnética nuclear es razonable para el producto deseado.

5

Análisis:

Calculado para  $C_{13}H_{18}N_3SCL_3$ :

10

C, 44.02; H, 5.11; N, 11.85

Hallado:

C, 44.18; H, 5.29; N, 12.02

Ejemplo 27 N-metil-N-[(dietilamino)tio]-N'-(2-metil-4-bromo-fenil)formamida

15

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2, pero substituyendo el cloruro de dimetilamidossulfenilo por cloruro de dietilamidossulfenilo, se obtiene el producto como un aceite ámbar; 5.8 g (88.0% de rendimiento). La resonancia magnética nuclear es razonable para el producto deseado.

20

Análisis:

Calculado para  $C_{13}H_{20}N_3SBr$ :

25

C, 47.28; H, 6.10; N, 12.72

Hallado:

C, 47.36; H, 6.08; N, 12.75

Ejemplo 28 N-metil-N-[(di-n-propilamino)tio]-N'-(2-metil-4-bromofenil)formamida

30

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2, pero substituyendo

---

1 el cloruro de dimetilamidossulfenilo por cloruro de di-n-propilami-  
dosulfenilo, el producto se obtiene como un aceite ámbar; 5.7 g  
(80.0% de rendimiento). La resonancia magnética nuclear es  
5 razonable para el producto deseado.

Análisis:

Calculado para  $C_{15}H_{24}N_3SBr$ :

C, 50.28; H, 6.75; N, 11.73

Hallado:

C, 50.53; H, 6.80; N, 11.58

10 Ejemplo 29 N-metil-N-[(diisopropilamino)tio]-N'-(2-metil-4-  
bromofenil)formamida

15 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2, pero substituyendo  
el cloruro de dimetilamidossulfenilo por cloruro de diisopropil-  
amidossulfenilo, el producto se obtiene como un aceite ámbar; 5.8 g  
(81.0% de rendimiento). La resonancia magnética nuclear es  
20 razonable para el producto deseado.

Análisis:

Calculado para  $C_{15}H_{24}N_3SBr$ :

C, 50.28; H, 6.75; N, 11.73

Hallado:

C, 50.26; H, 6.75; N, 11.65

25 Ejemplo 30 N-metil-N-[(N-metil-anilino)tio]-N'-2,4-xililfor-  
mamida

30 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 6, pero substituyendo  
el solvente hexano por tetrahidrofurano y la dicitclohexilamina

---

1

por N-metilanilina, el producto se obtiene como un sólido blanco; 7.6 g (25.4% de rendimiento); P.F. 72-73.5° C. La resonancia magnética nuclear es razonable para el producto deseado.

5

Análisis:

Calculado para  $C_{17}H_{21}N_3S$ :

C, 68.19; H, 7.07; N, 14.04

Hallado:

C, 68.43; H, 7.02; N, 13.75

10

Ejemplo 31 N-metil-N-[(N-etilanilino)tio]-N'-2,4-xililformamida

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 6, pero substituyendo el solvente hexano por tetrahidrofurano y la dicitclohexilamina por N-etilanilina, el producto se obtiene como un sólido blanco; 4.5 g (29.0% de rendimiento); P.F. 52-53° C. La resonancia magnética nuclear es razonable para el producto deseado.

20

Análisis:

Calculado para  $C_{18}H_{23}N_3S$ :

C, 68.97; H, 7.39; N, 13.41

Hallado:

C, 68.63; H, 7.40; N, 13.16

25

Ejemplo 32 N-metil-N-[(N-metilanilino)tio]-N'-(2-metil-4-clorofenil)formamida

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 7, pero substituyendo la dicitclohexilamina por N-metilanilina, el producto se obtiene como un sólido blanco; 4.3 g (34.0% de rendimiento), P.F. 65-67° C.

30

---

1 La resonancia magnética nuclear es razonable para el producto deseado.

Análisis:

Calculado para  $C_{16}H_{18}N_3SCl$ :

C, 60.08; H, 5.67; N, 13.14

5 Hallado:

C, 60.06; H, 5.78; N, 13.07

Ejemplo 33 N-metil-N-[(N-etilanilino)tio]-N'-(2-metil-4-clorofenil)formamidina

10 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 7, pero substituyendo la dicitclohexilamina por N-etilanilina, el producto se obtiene como un sólido blanco; 2.8 g (21.0% de rendimiento); P.F. 51.5-53° C. La resonancia magnética nuclear es razonable para el producto deseado.

Análisis:

Calculado para  $C_{17}H_{20}N_3SCl$ :

C, 61.15; H, 6.04; N, 12.58

20 Hallado:

C, 61.61; H, 6.37; N, 12.81

Ejemplo 34 N-metil-N-(morfolinotio)-N'-(2-metil-4-clorofenil)-formamidina

25 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 7, pero substituyendo la dicitclohexilamina por morfolina, el producto se obtiene como un aceite ámbar al eliminar el solvente; 12.0 g (80.0% de rendimiento). La resonancia magnética nuclear es razonable para el producto deseado.

30

---

Análisis:

Calculado para  $C_{13}H_{18}N_3SOCl$ :

N, 14.01

Hallado:

N, 14.02

Ejemplo 35 N-metil-N-[(2,2'-difenildietilamino)tio]-N'-(2-metil-4-clorofenil)formamida

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 8, se puede obtener el producto substituyendo la dibencilamina por N,N-2,2'-difenildietilamina.

Ejemplo 36 N-metil-N-[(2,2'-difenildipropil)tio]-N'-(2-metil-4-clorofenil)formamida

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 8, se puede obtener el producto substituyendo la dibencilamina por N,N-2,2'-difenildipropilamina.

Ejemplo 37 N-metil-N-[(di-n-hexilamino)tio]-N'-(o-tolil)-formamida

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2, se puede obtener el producto substituyendo la N-metil-N'-(2-metil-4-clorofenil)-formamida por N-metil-N'-o-tolilformamida y el cloruro de dimetilamidossulfenilo por cloruro de di-n-hexilamidossulfenilo.

Ejemplo 38 N-metil-N-[(dicrolopentilamino)tio]-N'-(2-metil-4-bromofenil)formamida

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2, se puede obtener el producto substituyendo el cloruro de dimetilamidossulfenilo por

---

1 cloruro de díciclopentilamidossulfenilo.

Ejemplo 39 N-metil-N-[(N-n-butanol-N-etilamino)tio]-N'-2,4-xililformamida

5 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2, se puede obtener el producto substituyendo el cloruro de dimetilamidossulfenilo por cloruro de N-n-butanol-N-etilamidossulfenilo.

Ejemplo 40 N-metil-N-(pirrolidinotio)-N'-2,4-xililformamida

10 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2, se puede obtener el producto substituyendo el cloruro de dimetilamidossulfenilo por cloruro de pirrolidinosulfenilo.

Ejemplo 41 N-metil-N-(pirazoltio)-N'-2,4-xililformamida

15 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2, se puede obtener el producto substituyendo el cloruro de dimetilamidossulfenilo por cloruro de pirazolsulfenilo.

Ejemplo 42 N-metil-N-(2-oxopirrolidinotio)-N'-2,4-xililformamida

20 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2, se puede obtener el producto substituyendo el cloruro de dimetilamidossulfenilo por cloruro de 2-oxopirrolidinosulfenilo.

Ejemplo 43 N-metil-N-(1-pirrolitio)-N'-2,4-xililformamida

25 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2, se puede obtener el producto substituyendo el cloruro de dimetilamidossulfenilo por cloruro de N-pirrolilsulfenilo.

Ejemplo 44 N-metil-N-[(N-ciclohexilanilino)tio]-N'-(2-metil-4-clorofenil)formamida

30

---

1 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2, se puede obtener el producto substituyendo el cloruro de dimetilamidossulfenilo por cloruro de N-ciclohexilanilinosulfenilo.

5 Los compuestos de la Fórmula I son particularmente ventajosos en el comercio como plaguicidas para combatir invertebrados. Por ejemplo, son relativamente estables tanto en el almacenamiento como en la aplicación en el campo, proporcionando de este modo una eficacia residual de larga duración.

10 Además de matar por contacto a los animales invertebrados nocivos, los compuestos de la invención son absorbidos por el sistema vascular de muchas plantas, por ejemplo, plantas de algodón y actúan sistémicamente exterminando a los animales adultos que se alimentan de la planta. De este modo se extiende más su período de actividad plaguicida y los insectos que no se alimentan de las plantas, es decir, insectos inocuos para las plantas, no son exterminados durante el período total de actividad plaguicida.

20 Los compuestos de la invención son también ovicidas, y son particularmente eficaces en el control de acáridos nocivos por esta acción ovicida. Los huevos de lepidópteros son también particularmente susceptibles a los compuestos de la invención.

25 Los compuestos de la Fórmula I son también ventajosos en el sentido de que presentan toxicidad relativamente baja para los mamíferos y no son fitotóxicos a las concentraciones efectivas.

30 La invención también comprende composiciones plaguicidas

---

1 para combatir invertebrados que consisten de un vehículo plaguicida  
aceptable y una cantidad plaguicida eficaz de un compuesto (I) de  
la invención. Las composiciones son útiles en el método de la  
invención, el cual es un proceso para controlar animales inver-  
5 tebrados nocivos, que consiste en aplicar a un sitio, cantidades  
efectivas de los compuestos (I) de la invención.

Por el término "sitio" se da a entender plantas tales como  
ornamentales, cosechas alimenticias, árboles frutales, plantas  
10 textiles, bayas, bosques madereros, corrales, cobertizos para  
animales, edificios, basurales sanitarios y sitios semejantes, que  
están infectados o son sitios potenciales de infestación por animales  
invertebrados nocivos controlables con los compuestos (I) de la  
15 invención.

Los nuevos compuestos (I) de la invención son útiles en  
controlar animales invertebrados nocivos, es decir, en exterminar  
animales invertebrados nocivos adultos y huevos o animales del  
20 Tipo Artrópodo, por ejemplo, aquellos de la Clase Insectos tales  
como aquellos del orden Coleópteros ilustrados por el gusano  
del algodón (Anthonomus grandis Boheman); aquellos del orden  
Lepidópteros ilustrados por el gusano soldado (Prodenia eridania  
25 Cramer); aquellos de la Clase Arácnido tal como los del orden  
Acáridos ilustrados por la araña roja (Tetranychus telarius  
Linnaeus o Tetranychus urticae Koch).

Además de ser efectivos en el control de animales inver-  
30 tebrados nocivos por su modalidad de efecto letal, los compuestos

---

1 son efectivos por su control como modificadores del comportamiento.  
Por ejemplo, larvas de lepidópteros jóvenes, áfidos y ácaros son  
repelidos por las sustancias químicas o follaje tratado dando  
como resultado una reducción marcada en la densidad de estos  
5 animales. Las polillas adultas son repelidas y rehusan desovar  
en partes tratadas de las plantas. Además, las polillas adultas  
experimentan síntomas de toxicidad crónica, por ejemplo, aumento  
del golpeteo de las alas con una pérdida resultante de las escamas  
10 de las alas y muerte prematura.

Los compuestos plaguicidas (I) pueden emplearse para controlar  
plagas por invertebrados nocivos. Sin embargo, se prefiere que  
se apliquen a un sitio en la forma de una composición que contiene  
15 el compuesto (I) y un diluyente o vehículo plaguicida aceptable.  
Vehículos o diluyentes plaguicidas aceptables son bien conocidos  
en la materia. Por ejemplo, aquellos compuestos (I) que son  
sólidos a la temperatura ambiente pueden formularse como gránulos  
20 polvos, polvos humectables, concentrados emulsificables,  
dispersiones acuosas, soluciones y cremas fluidas para aplicar  
a insectos, ácaros, objetos o un sitio. Aquellos compuestos (I)  
que son líquidos a la temperatura ambiente pueden formularse  
25 como concentrados emulsificables, dispersiones acuosas, suspensiones,  
soluciones, aerosoles y semejantes.

Los compuestos (I) de la invención pueden también mezclarse  
con otros plaguicidas conocidos para formar composiciones de la  
30 invención. Por ejemplo, pueden mezclarse con malatión, azinfosmetilo,

---

1 carbarilo, metoxicloro y compuestos plaguicidas semejantes.

Los compuestos (I) de la invención pueden aplicarse a  
insectos, ácaros, objetos o un sitio en la forma de pulverizables  
acuosos sin un vehículo sólido. Dichos pulverizables acuosos son  
5 ventajosos para ciertos tipos de equipo de rociado y condiciones  
de aplicación de una manera bien conocida en la materia. También  
son ventajosos cuando se desean dispersiones uniformes, soluciones  
homogéneas, u otros pulverizables acuosos de mezclado rápido.

10 Los pulverizables acuosos sin un vehículo sólido se  
preparan a partir de soluciones concentradas de los compuestos  
(I) de la invención en un vehículo solvente orgánico inerte. El  
vehículo solvente orgánico inerte puede ser uno que sea miscible  
15 o inmisible con agua. Los compuestos (I) que son algo solubles  
en agua, pueden disolverse en un vehículo solvente miscible con  
agua, por ejemplo, etanol y mezclarse con agua para dar soluciones  
homogéneas. Los compuestos (I) que son menos solubles en agua  
20 pueden disolverse en un vehículo solvente que sea inmisible con  
agua y la solución dispersarse en agua para dar una dispersión  
uniforme, por ejemplo, una emulsión.

25 En una emulsión de aceite en agua, la fase solvente se  
dispersa en la fase acuosa y la fase dispersada contiene el  
compuesto (I). De esta manera, se obtiene una distribución uniforme  
de un compuesto insoluble en agua (I) en un pulverizable acuoso.  
Es deseable un vehículo solvente en el cual los compuestos (I)  
30 sean sumamente solubles de modo que puedan obtenerse concentraciones

---

1           relativamente elevadas del compuesto (I). Pueden usarse uno o más  
vehículos solventes con o sin un cosolvente con el fin de obtener  
soluciones concentradas de los compuestos (I), siendo la conside-  
ración principal emplear un solvente inmiscible con agua para el  
5           compuesto (I) que mantendrá al compuesto en solución en el margen  
de concentraciones útiles para aplicar a animales invertebrados  
nocivos o en un sitio.

          Las composiciones de concentrado emulsificable de la invención  
10           son composiciones preferidas que se preparan disolviendo el compuesto  
(I) como ingrediente activo y un surfactante tal como uno de  
aquellos antes descritos, en un vehículo solvente substancialmente  
inmiscible en agua (es decir, un vehículo solvente que es soluble  
15           en agua hasta menos de 2.5% en volumen a temperaturas del orden  
de 20° C a 30° C), por ejemplo, ciclohexanona, metilpropilcetona,  
aceites de verano (una fracción de la destilación intermedia  
de la parafina que tiene un margen de viscosidad de 40 a 85 segundos  
20           Saybolt y un residuo no sulfonable mayor del 90 por ciento),  
dicloruro de etileno; hidrocarburos aromáticos tales como benceno,  
tolueno y xileno, e hidrocarburos del petróleo de ebullición elevada  
tal como queroseno, aceite diesel y semejantes. Cuando se desea,  
25           puede incluirse en el vehículo solvente un cosolvente tal como  
metiletilcetona, acetona, isopropanol y semejantes con el fin de  
aumentar la solubilidad del compuesto (I). Las emulsiones acuosas  
se preparan mezclando el concentrado con agua para dar cualquier  
30           concentración deseada de los compuestos (I).

---

1                   Ventajosamente, la concentración del compuesto (I) en los  
concentrados emulsificables variará de 5 por ciento a 50 por ciento  
aproximadamente en peso, preferiblemente de 10 por ciento a 40  
5                   por ciento aproximadamente. Un concentrado que contenga 20 por  
ciento en peso del compuesto (I) disuelto en un solvente inmiscible  
con agua del tipo antes indicado, puede mezclarse con un medio acuoso  
en las proporciones de 13 ml de concentrado con un galón de medio  
10                   para dar una mezcla que contiene 700 partes de compuesto (I) por  
millón de partes de vehículo líquido. En forma similar, un cuarto  
de galón de un concentrado al 20 por ciento mezclado con 40  
galones de agua, proporciona alrededor de 1200 ppm (partes por  
15                   millón) de un compuesto (I). De la misma manera, pueden prepararse  
soluciones más concentradas del ingrediente activo aumentando la  
proporción de compuesto (I).

                  Las composiciones concentradas de la invención antes  
20                   descritas, que se destinan para usar en la forma de dispersiones o  
emulsiones acuosas, pueden también contener ventajosamente un  
humectante, es decir, un agente que dilatará el secado de la  
composición en contacto con el material al cual ha sido aplicado.  
Ejemplos de humectantes usados convencionalmente son glicerol,  
25                   dietilenglicol, ligninas solubilizadas tales como ligninsulfonato  
de calcio y semejantes.

                  Para usar en un aerosol, el compuesto (I) puede disolverse  
30                   en acetona o una mezcla de acetona y un aceite de petróleo pesado  
y mezclarse en un frasco de paredes gruesas o bomba con un

---

1           propulsor tal como cloruro de metilo o diclorodifluorometano.

          Las composiciones que contienen compuestos (I) de la invención  
pueden aplicarse a animales invertebrados nocivos o sitios  
pestilentes por métodos convencionales. Por ejemplo, una área de  
5           suelo, un edificio o plantas pueden tratarse rociando con las emulsio-  
nes o soluciones contenidas en pulverizadores tipo mochila operados a  
mano. Las formulaciones de crema y ungüento pueden aplicarse a objetos  
para protección prolongada contra los insectos y ácaros.

10           Por supuesto los peritos en la materia apreciarán que las  
condiciones encontradas al aplicar el método y composiciones de  
esta invención a la práctica real pueden variar ampliamente.  
Entre las variables que pueden encontrarse son los grados de  
15           infestación por animales nocivos, la plaga particular a controlarse,  
el compuesto específico (I) empleado, el sitio particular a ser  
tratado, la edad y grado de desarrollo de las plantas a protegerse,  
las condiciones ambientales prevalecientes tales como temperatura,  
20           humedad relativa, caída de lluvia o rocíos y condiciones ambientales  
semejantes.

          Como lo apreciarán los peritos en la materia, dependiendo  
de las variables encontradas en una situación dada, se ajustará  
25           para efecto óptimo la cantidad de compuestos (I) a emplearse  
como cantidad efectiva, la frecuencia de aplicación y la técnica  
de aplicación.

30           En general, la eficacia de los compuestos (I) contra  
animales invertebrados nocivos ha sido demostrada en concentraciones

---

1 de 1,000, 500, 100, 50 y aún 30 ppm de los nuevos compuestos (I)  
dependiendo del animal nocivo específico a combatirse. Algunas  
plagas de animales invertebrados serán más sensibles a los  
compuestos (I) que otras. Los métodos de ensayo para determinar  
5 la concentración efectiva máxima necesaria de un compuesto (I)  
dado para exterminar animales invertebrados nocivos específicos  
son bien conocidos; ver por ejemplo Patentes de E.U.A. 3,474,170;  
3,476,836; y 3,479,029. En general, se obtienen cantidades  
10 efectivas de los compuestos (I) para actividad plaguicida cuando  
los compuestos (I) se aplican en concentraciones de 30 a 6000 ppm  
aproximadamente, preferiblemente en concentraciones de 100 a 4000  
ppm aproximadamente.

15 Los siguientes ejemplos ilustran composiciones de la  
invención (los porcentajes de aquí en adelante se dan en peso/peso  
a no ser que se especifique lo contrario):

Ejemplo 45

20 Se preparó un concentrado emulsificable con la siguiente  
composición en por ciento:

	N-metil-N-[(dimetilamino)-tio]- N'-2,4-xililformamidina	15.0%
25	Alquilnaftaleno técnico con punto de ebullición 238° a 293° C. (Velsicol AR50)	19.7%
	Xileno	17.4%
30	Acetona	17.4%

---



24 AB



1

Mezcla de alquilarilsulfonatos y

alquilfenoxi polietoxi etanol

(Triton X-151)

5.0%

5

mezclando 40.0 libras de N-metil-N-[(dimetilamino)tio]-N'-2,4-xililformamidina, 13.7 libras de Velsicol AR50, 12.3 libras de xileno, 11,3 libras de acetona, 17.7 libras de dicloruro de etileno y 5.0 libras de Triton X-151.

10

Mezclando 1.67 libras del concentrado con 10 galones de agua, se obtuvo una emulsión pulverizable conteniendo alrededor de 8.000 ppm de ingrediente activo.

15

La composición es útil en el tratamiento de citrus para el control de ácaros cuando se aplica en una proporción de 12 galones por acre.

Ejemplo 47

20

Siguiendo el procedimiento de los Ejemplos 45 y 46 precedentes, se preparan composiciones en forma similar substituyendo la N-metil-N-[(dimetilamino)tio]-N'-2,4-xililformamidina por cada uno de los compuestos preparados en los Ejemplos 1 a 44 inclusive.

25

N O T A

=====

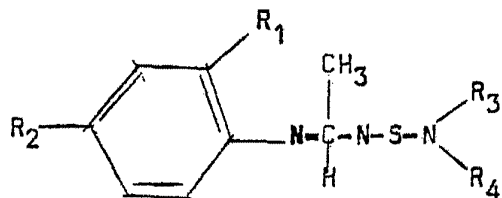
La presente patente de invención, comprende las siguientes reivindicaciones:

30

1.- Procedimiento para preparar nuevos compuestos plaguicidas de la fórmula:



1



Fórmula I

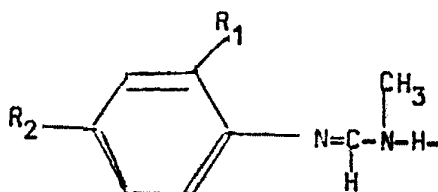
5

10

15

en donde  $R_1$  es alquilo inferior de uno a 4 átomos de carbono;  $R_2$  es hidrógeno, halógeno o alquilo inferior de uno a 4 átomos de carbono;  $R_3$  y  $R_4$  son iguales o diferentes y son hidrógeno, alquilo de uno a 8 átomos de carbono; haloalquilo, arilalquilo y  $\overset{0}{C}$ -alquilo en donde alquilo tiene de uno a 4 átomos de carbono, cicloalquilo de 3 a 6 átomos de carbono, arilo; y  $R_3$  y  $R_4$  tomados en conjunto son un miembro seleccionado del grupo piperidina, morfolina, pirazol, tribromopirazol, N-metilpiperazina, pirrol, pirrolidina, pirrolidona, caracterizado porque se hace reaccionar un compuesto de la fórmula:

20

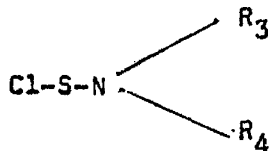


Fórmula II

25

en donde  $R_1$  y  $R_2$  se definen como anteriormente, con un cloro de amidosulfenilo de la fórmula:

30

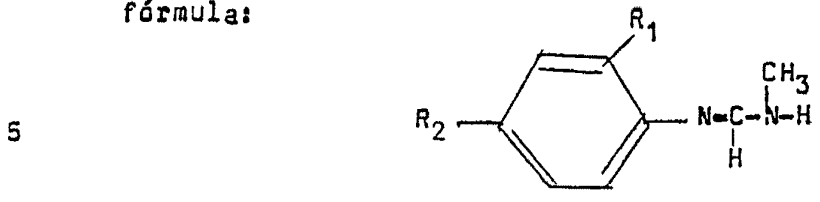


Fórmula III

en donde  $R_3$  y  $R_4$  se definen como anteriormente.

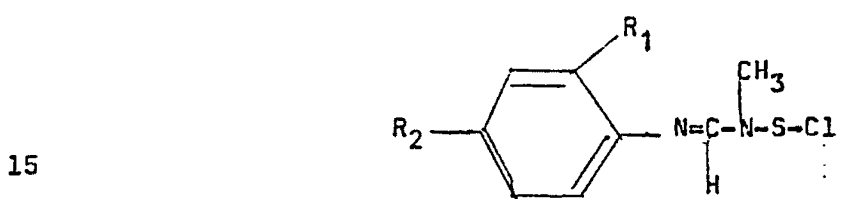


1                    2.- Procedimiento según la reivindicación anterior,  
caracterizado porque se hace reaccionar un compuesto de la -  
fórmula:



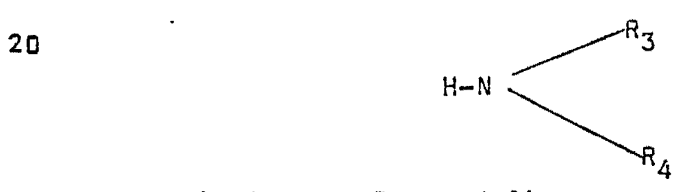
Fórmula II

10 en donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se definen como anteriormente, con dicloruro  
de azufre (S-Cl<sub>2</sub>) en presencia de un aceptor de ácido para for-  
mar un compuesto de la fórmula:



Fórmula IV

20 en donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se definen como anteriormente y se hace reac-  
cionar con una amina de la fórmula:



en donde R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> se definen como anteriormente.

25                    3.- Procedimiento para preparar nuevos compuestos --  
plaguicidas".

Según se describe y reivindica en la presente memoria  
descriptiva escrita y foliada a máquina por una sola de sus ca-

24 ABR 1976

1

ras y consta de treinta y nueve hojas.

Madrid, a 24 de Abril de 1976.

5

CARLOS R. V. L.  
P. V.

Fdo: Pedro Matamoros

10

15

20

25

30

109