

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

BOP: 4-7-80

10 ES	11 21	NUMERO 477417	12 AI
	22	FECHA DE PRESENTACION 2 - FEB. 1979	

11 JUL 1980

Concedido al Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

60 PRIORIDADES: 61 NUMERO 874.959 Reivindicación 1. 962.266 Reivindicaciones 2 y 3.		62 FECHA 03-02-1978 20-11-1978	63 PAIS EE.UU. EE.UU.
64 FECHA DE PUBLICIDAD	65 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C / A01N	66 PATENTE LA QUE ES DIVISIONARIA	
67 TITULO DE LA INVENCION Procedimiento para preparar N-[(fosfinil)amino]tio- y N-[(fosfino]tioil)amino]tio- metilcarbamatos.			
68 SOLICITANTE (S) THE UPJOHN COMPANY. (Sociedad de EE.UU.).			
DOMICILIO DEL SOLICITANTE KALAMAZOO, MICHIGAN 49001 (EE.UU.) 301 Henrietta Street.			
69 INVENTOR (ES) Stephen James NELSON. (Nacionalidad norteamericana).			
70 TITULAR (ES)			
71 REPRESENTANTE D. CARLOS ROEB UNGEHEUER.			

1 Se han sintetizado y ensayado como plaguicidas algunos nuevos
derivados fosfínicos de aminotiometilcarbamatos. Los nuevos
compuestos son activos contra insectos, ácaros y nematodos.
5 Los N-[(fosfinil)-amino]tio y N-[(fosfintioil) amino]tio-me-
tilcarbamatos se preparan fácilmente por el procedimiento ge-
neral de hacer reaccionar una amida de ácido fosfínico con -
dicloruro de azufre para obtener la correspondiente amida -
10 del ácido N-(clorotio) fosfínico que es un reactivo que reac-
cionará con un metilcarbamato para producir los compuestos -
correspondientes que son el objeto de esta invención, es de-
cir, los N-[(fosfintioil) amino]tio-metilcarbamatos. Se des-
criben varias fórmulas para uso plaguicida junto con las pro-
porciones de aplicación apropiadas.

15 RESUMEN DE LA INVENCION

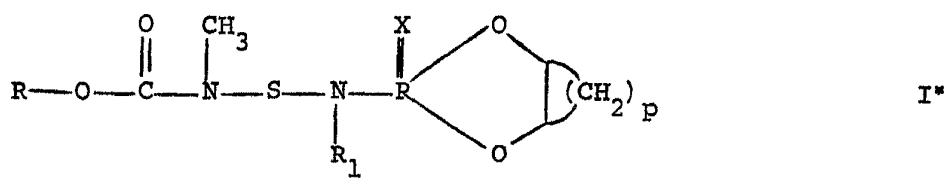
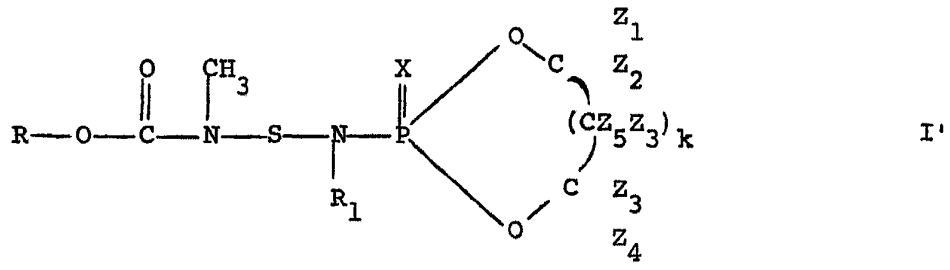
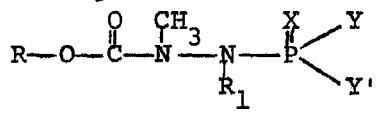
Esta invención se relaciona con algunos nuevos compuestos or-
gánicos, con un proceso para su preparación y con fórmulas -
de los mismos adecuadas para uso plaguicida. La invención se
20 refiere más particularmente a derivados fosfínicos de amino-
tiometilcarbamatos.

Se conocen plaguicidas a base de derivados tio substituidos -
de metilcarbamato y pueden mencionarse las Patentes de E.U.A.
25 Nos. 3.781.331, publicada el 25 de diciembre de 1973 y nº -
3.794.733, publicada el 26 de Febrero de 197 , respecto a su
categoría relevante en la materia. La primera patente es per-
tinentemente respecto a plaguicidas a base de derivados acilamino-
tio de metilcarbamatos. La patente belga nº 860.844 publica-
30 da el 15 de mayo de 1978 revela N-[(fosfinil) amino]tio-metil

1 carbamato. Sin embargo, que se conozca hasta ahora, nadie ha
 5 preparado plaguicidas a base de derivados fosfínicos de amino
 tiometilcarbamato a partir de fosforamidotioatos cíclicos.
 Algunos de los objetivos de esta invención incluyen la obten-
 10 ción de plaguicidas de metilcarbamato que tienen una eficacia
 igual o mayor que la de los compuestos originales contra pas-
 tes, tales como plaguicidas a base de metilcarbamato que tie-
 nen toxicidad reducida para mamíferos, fitotoxicidad reducida
 y mayor acción residual. Estos objetivos han sido obtenidos -
 con los nuevos compuestos de esta invención. Otros objetivos -
 dignos de atención serán reconocidos por los peritos en la --
 materia.

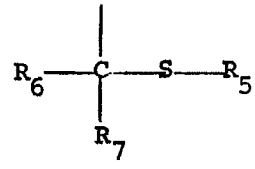
DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

15 Los plaguicidas a base de N- [(fosfinil) amino] tio y N- [(fosfintio
 il) amino] tio-metilcarbamatos indicados de esta invención, se
 representan por la siguiente fórmula esquemática:

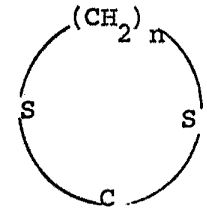


1
5
10
15
20
25
30

condición de que cuando B es hidrógeno, A tiene la fórmula

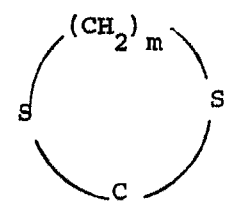


en donde R_5 se selecciona del grupo constituido de alquilo de uno a tres átomos de carbono inclusive, y fenilo R_6 es alquilo de uno a tres átomos de carbono inclusive; R_7 se selecciona del grupo constituido de alquilo de uno a tres átomos de carbono inclusive y SR_8 , en donde R_8 es alquilo y es el mismo grupo alquilo que R_5 y tomando R_5 y R_8 en conjunto con los átomos a los cuales están adheridos, forman un ditio heterocíclico de la fórmula



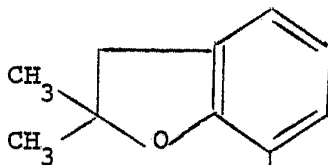
R6

en donde n es 2 ó 3 y la porción alquileno del anillo no está substituida o está substituida con uno o dos grupos metilo; A y B tomadas en conjunto con el átomo de carbono al cual están adheridos forman un ditio heterocíclico de la fórmula



en donde m es 2 ó 3 y la porción alquileno del anillo no está substituida o está substituida con uno a dos grupos metilo; y

c.



1
 5
 10
 15
 R₁ se selecciona del grupo constituido de alquilo inferior, fenilo, fenilo sustituido, fenialquilo inferior y cicloalquilo; X es oxígeno o azufre e Y e Y' son iguales o diferentes y se seleccionan del grupo constituido de alquilo inferior, alcoxi inferior, alquiltio inferior, cicloalquilo, fenilo, fenilo sustituido, fenoxi, fenoxi sustituido, tiofenoxi, y tiofenoxi sustituido; Z₁ a Z₆ son iguales o diferentes y se seleccionan del grupo constituido de hidrógeno, metilo y etilo; k es cero o uno, p es tres o cuatro y Ra se selecciona del grupo constituido de hidrógeno, alquilo inferior, alcoxi inferior y halógeno.

20
 En la designación de las variables precedentes, "alcoxi inferior" significa metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, pentoxi y las formas isómeras de los mismos. Asimismo, "alquiltio inferior" significa metiltio, etiltio, propiltio, isopropiltio, butiltio, pentiltio y las formas isómeras de los mismos.

25
 "Alquilo inferior" significa metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo y las formas isómeras de los mismos; mientras que "cicloalquilo" significa ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo y ciclohexilo, opcionalmente sustituido con metilo, etilo, y propilo hasta un total de 9 átomos de carbono.

30

1 "Fenialquilo inferior" significa bencilo, fenetilo, fenilpro
pilo, fenilbutilo, fenilpentilo y formas isómeras de los mis
mos.

5 "Fenilo substituido" significa fenilo substituido con alqui
lo inferior, alcoxi inferior, halógeno, nitro y ciano. Pue--
den haber combinaciones de substituyentes tales como 4-pro--
pil-2-metil, 2-cloro-4-metil, 3,4-dietoxi, 3-ciano-4-etoxi-
fenilo y semejantes. En la práctica el grupo "fenilo substi-
tuido" se limita a un total de 10 átomos de carbono, por ejem
10 plo, 4-isobutilfenilo.

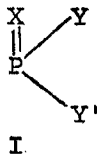
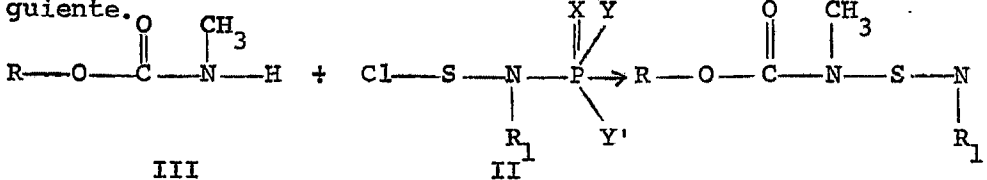
"Fenoxi substituido" significa fenoxi substituido con alqui
lo inferior, alcoxi inferior, halógeno, nitro y ciano. Pue--
den haber combinaciones de substituyentes tales como 4-propil
15 -2-metil, 2-cloro-4-metil, 3,4-dietoxi, 3-ciano-4-etoxi-feno
xi y semejantes. El fenoxi substituido se limita hasta un to
tal de diez átomos de carbono, por ejemplo, 4-isobutilfenoxi.

20 "Tiofenoxi substituido" significa tiofenoxi substituido con
alquilo inferior, alcoxi inferior, halógeno, nitro y ciano. -
Pueden haber combinaciones de substituyentes tales como 4-pro
pil-2-metilo, 2-cloro-4-metilo, 3,4-dietoxi y semejantes. -
Los tiofenoxi substituidos se limitan hasta un total de diez
25 átomos de carbono, por ejemplo, 4-isobutiltiofenoxi y semejan
tes.

Los nuevos compuestos plaguicidas N- [(fosfinil) amino] tio y -
N- [(fosfintioil) amino] tio-metilcarbamatos de esta invención -
30 de acuerdo con la Fórmula I se preparan de acuerdo con el pro

1
5
10
15
20
25
30

ceso de la invención haciendo reaccionar un precursor de metilcarbamato seleccionado con una amida del ácido N(halotio) fosfínico. Una representación esquemática de la reacción para preparar como ejemplo compuestos de Fórmula I es la siguiente.



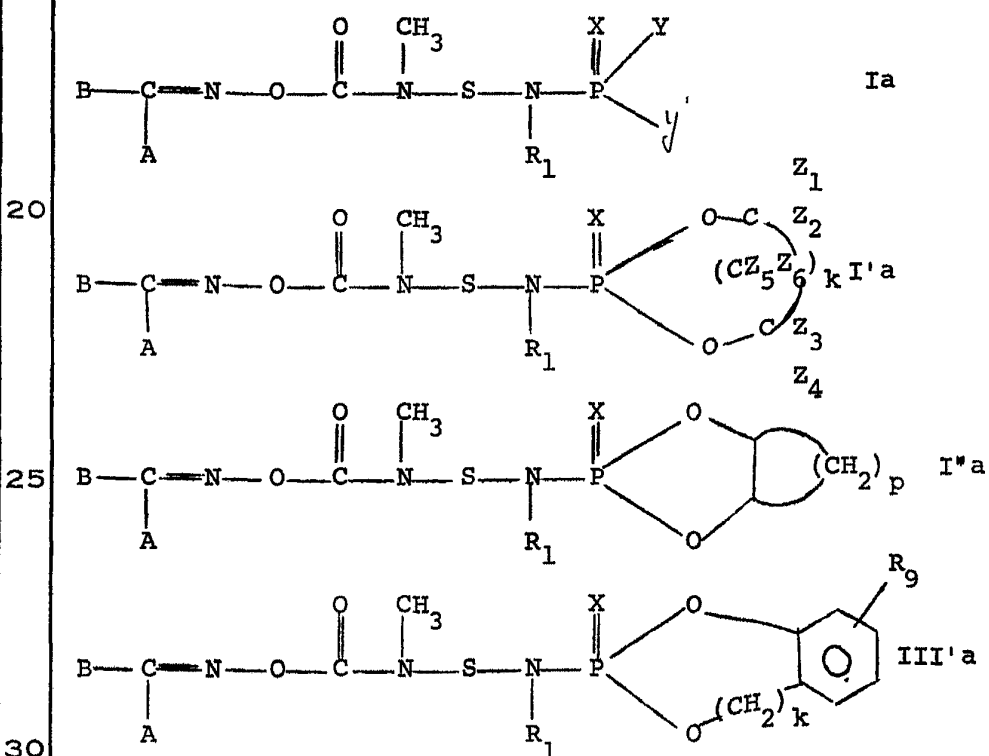
en donde R, R₁, X, Y e Y' son como se mencionaron anteriormente.

La reacción se efectúa en frío, preferiblemente de -20°C a -25°C, en presencia de un aceptor de ácido adecuado en un medio orgánico inerte. Ejemplos de aceptores de ácidos adecuados son trialquilamina, (por ejemplo, trietilamina), piridina y lutidina. Ejemplos de medios orgánicos para la reacción son dimetilformamida, éter dietílico, hexano, tetrahidrofurano y acetonitrilo. Cuando se usan solventes no polares y algunos solventes polares, pueden usarse cloruro cuproso y cloruro de aluminio para catalizar la reacción.

Los compuestos deseados de acuerdo con las Fórmulas I, I', I'' y I''', se recuperan y purifican de acuerdo con métodos convencionales. Se emplean filtración, evaporación del solvente, cromatografía, cristalización y combinaciones de los

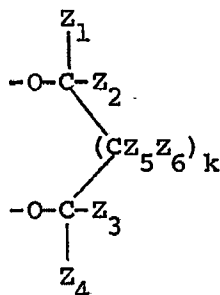
1 mismos. Algunos de los compuestos se obtienen como cristales,
mientras que otros se purifican como aceites. Las N-clorotioa
midas del ácido fosfinico de Fórmula II pueden prepararse ha-
ciendo reaccionar las amidas del ácido fosfinico correspondien
5 tes con dicloruro de azufre de alrededor de -20°C a 25°C en -
presencia de un aceptor de ácido adecuado y un medio inorgáni
co inerte. Las amidas de ácido fosfinico se encuentran fácil-
mente disponibles o pueden prepararse por métodos descritos en
10 los antecedentes de la materia; por ejemplo, en Methoden der
Organischen Chemie (Houben-Weyl) Vol. 12, parte 2, página 413;
y Vol 12, parte 1, pags. 529 y 595, George Thieme Verlag -
(Pub.), Stuttgart, Alemania, 1963.

15 Los compuestos preferidos de esta invención son aquellos que
tienen las fórmulas



1 en donde A y B son iguales o diferentes y se seleccionan -
 del grupo constituido de alquilo inferior de uno a cinco -
 átomos de carbono inclusive, alquiltio inferior de uno a
 5 cinco átomos de carbono inclusive, alquiltio substituido con
 monociano de uno a cinco átomos de carbono inclusive, fenil
 tio en donde fenilo no está substituido o está substituido
 con uno a tres substituyentes, iguales o distintos, selec-
 cionados del grupo constituido de halógeno y alquilo infe-
 10 rior de uno a cuatro átomos de carbono inclusive, ciano, al
 coxi que tiene uno a cinco átomos de carbono inclusive, fe-
 nilo y R₁, X, Y, Y', Z₁ a Z₆, Ra, k y p son como se descri-
 ben anteriormente.

15 Algunos de los compuestos de Fórmula Ia en donde Y e Y' for-
 man el radical



20 en donde Z₁ a Z₆ y k son iguales como anteriormente, presen-
 tan una cristalinidad inesperada. Por ejemplo, el compuesto
 25 N₂[[[[[5,5-dimetil-2-tioxo-1,3,2,-dioxafosforinan-2-il) t-
 butilamino]tio]metilamino]carbonil]oxi]etanimidotioato es -
 extremadamente cristalino. Las propiedades físicas relacio-
 nadas con la cristalinidad facilitan el aislamiento del pro

1 ducto de la mezcla de reacción. Además, los compuestos suma-
mente cristalinos permiten preparar una fórmula de polvo hu-
mectable que tiene propiedades ventajosas tales como compac-
tación reducida, fluidez y concentraciones elevadas de ingre-
dientes activos.

5 Las preparaciones que se describen a continuación de nuevos
compuestos de acuerdo con la Fórmula I indican el alcance de
esta invención pero no deben considerarse como limitantes de
10 la misma. Los peritos en la materia reconocerán rápidamente
variaciones apropiadas del procedimiento tanto para los pre-
cursores del metilcarbamato como también las condiciones de
reacción y técnicas. Estos ejemplos indican el mejor modo ac-
tualmente conocido del inventor.

15 Preparación I Reactivo N-(clorotio)-N-(n-propil) Fosforamido
tioato de O,O-Dietilo.

20 Una solución de 2.98 g. (0.014 mol) de n-propilfosforamidotioa-
to de O,O-dietilo en 10 ml. de hexano y 2ml. de trietilamina,
se agrega lentamente con agitación a una solución fría (0°C)
de 1.0 ml (0.016 mol) de dicloruro de azufre en 10 ml de he-
xano. Se produce una reacción vigorosa y un precipitado abun-
dante de clorhidrato de trietilamina. Se agregan 20 ml adi-
25 cionales de hexano. La mezcla de reacción se mantiene de 0 a
50°C y se revuelve durante 30 minutos y luego se filtra. El -
filtrado se concentra hasta un aceite de color amarillo páli-
do por evaporación del hexano a presión reducida. El aceite

1 está constituido del N-(clorotio)-n-propilfosforamidotioato -
de 0,0-dietilo deseado que puede usarse en las reacciones pos-
teriores con los N-metilcarbamatos.

5 Preparación II Reactivo N-(clorotio)-N-isopropilfosforamidotio-
ato de 0,0-dietilo.

Una solución constituida de 9.95 g (0.0471 mol) de isopropil-
fosforamidotioato de 0,0-dietilo y 6.5 ml. de trietilamina se
agrega lentamente con agitación a una solución enfriada cons-
tituida de 3.0 ml. (0.047 mol) de dicloruro de azufre y 150 ml
10 ml de hexano. La temperatura se mantiene de 0°C a 5°C durante
el agregado y durante 30 minutos más mientras se continúa mez-
clando. La mezcla de reacción se filtra y las sales precipita-
das que se recogen en el filtro se lavan con hexano. El fil-
15 trado y los lavados de hexano se mezclan y el hexano se elimi-
na por evaporación a presión reducida. Se obtiene de este mo-
do el reactivo deseado N-(cloro-tio)-N-isopropilfosforamidotio-
ato de 0,0-dietilo como un aceite de color anaranjado.

20 Ejemplo 1 Preparación del compuesto [(dietoxifosfintioil)n-
propilamino]tio]metilcarbamato de 4-(dimetilamino-
3,5-xililo.

El N-(clorotio)-n-propilfosforamidotioato de 0,0-dietilo impu-
25 ro (preparado en la Preparación I) se enfría en un baño de hie-
lo y se mezcla como un lote con 2.79 gr (0.013 mol) de metil-
carbamato de 4-(dimetilamino)-3,5-xililo disueltos en 20 ml. -
de dimetilforamida (teniendo agregado 2 ml de trietilamina).-

1 Esta mezcla de reacción se revuelve a 25°C durante cuatro ho-
 ras y luego se diluye con hexano. La solución orgánica se la-
 va con agua, se seca sobre sulfato de sodio anhidro y los sol-
 5 vientes orgánicos se eliminan por evaporación a presión reduci-
 da. El residuo así obtenido se transfiere a una columna de --
 "Florisil". El cromatograma se desarrolla primero con una mez-
 cla solvente constituida de éter dietílico al 10% en éter de
 petróleo y finalmente con éter dietílico al 30% en éter de pe-
 10 tróleo. Después de recoger el último eluido y eliminar los sol-
 vientes por evaporación a presión reducida, se obtiene el -
 [[(dietoxifosfintioil)-n-propilamino]tio] metilcarbamato de 4-
 (dimetilamino)-3,5-xililo deseado como un aceite amarillo.

Análisis:

15 Calculado para $C_{19}H_{34}N_3O_4PS_2$

C, 49.22; H, 7.39; N, 9.06

Hallado; C, 49.84; H, 7.89; N, 8.52

20 Ejemplo 2 Preparación del compuesto [[(dietoxifosfintioil)-
 anilino]tio] metilcarbamato de 2-isopropoxifenilo.

Parte A Preparación del reactivo N-(clorotio) fenilfosfora-
 midotioato de 0,0-dietilo.

25 Una solución constituida de 6.69 g (0.0314 mol) de fenilfosfo-
 ramidotioato de 0,0-dietilo, 25 ml de éter y 4.4 ml (0.032 mol)
 de trietilamina se agrega gota a gota con agitación, en un pe-
 ríodo de 30 minutos, a una solución enfriada (-10°C) consti-
 tuida de 2.0 ml. (0.031 mol) de dicloruro de azufre y 25 ml -
 30 de éter dietílico. Se continúa revolviendo durante 30 minutos

1 en frío. El precipitado formado se recoge en un filtro y el
residuo seco del filtro se lava con éter dietílico. Después
de mezclar el filtrado original con el lavado de éter, el -
éter se elimina por evaporación a presión reducida para dar
5 el N-(clorotio) fenilfosforamidotioato de 0,0-dietilo deseado
como un aceite amarillo.

Parte B [[(Dietoxifosfintioil) anilino] tio] metilcarbamato
de 2-isopropóxifenilo.

10 El N-(clorotio) fenilfosforamidotioato de 0,0-dietilo como -
un aceite amarillo obtenido en Parte A anterior, se disuel-
ve en una cantidad mínima de éter dietílico (unos 5 ml) y la
solución etérea se agrega a una solución enfriada (0°C) cons-
tituida de 6.34 g (0.030 mol) de metilcarbamato de 2-isopro-
15 poxifenil y 20 ml de dimetilforamamida. Esta mezcla de reac-
ción se revuelve mientras se deja calentar hasta 25°C y se -
continúa revolviendo durante 4 horas. La mezcla luego se di-
luye con 100 ml de agua y se extrae con éter dietílico. La
20 fase etérea se recupera, se lava con agua y se seca sobre -
sulfato de sodio anhidro. El éter se elimina por evaporación
a presión reducida. El residuo oleoso así obtenido se cromatografía en una columna de sílica gel. Se desarrolla con -
25 cloruro de metileno. Después de eliminar el cloruro de meti-
leno por evaporación a presión reducida, se obtiene 1.02 g
de producto impuro como un aceite de color ámbar que se cris-
taliza de éter de petróleo que tiene una zona de ebullición

1 entre 30°C y 60°C para dar [[(dietoxifosfintioil) anilino] tio] me
tilcarbamato de 2-isopropoxifenilo como cristales incoloros -
que tienen un punto de fusión de 69°C a 70.5°C.

Análisis:

5

Calculo para $C_{21}H_{29}N_2O_5PS_2$;

C, 52.04; H, 6.03; N, 5.78

Hallado: C, 52.03; H, 6.18; N, 5.78

10

Ejemplo 3 Preparación de [[(dietoxifosfintioil) n-propilami--
no] tio] metilcarbamato de 2-isopropoxifenilo.

Siguiendo el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 2, -
Parte B, pero substituyendo el N-(clorotio) fenilfosforamido--
tioato de 0,0-dietilo por N-(clorotio)-n-propilfosforamidotioa
to de 0,0-dietilo (preparado como en la Preparación 1), se -
15 prepara el [[(dietoxifosfintioil)-propilamino] tio] metilcarbama
to de 2-isopropoxifenilo correspondiente como un aceite ambar.

15

Análisis:

20

Calculado para $C_{18}H_{31}N_2O_5PS_2$

C, 47.98; H, 6.94; N, 6.22

Hallado; C, 47.47; H, 6.90; N, 6.26

25

Ejemplo 4 Preparación del compuesto [[(dietoxifosfintioil)-iso
propilamino] tio] metilcarbamato de 3-isopropilfenilo

Siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 2, Partes A
y B, pero substituyendo apropiadamente el fenilfosforamidotioa
to de 0,0-dietilo por isopropilfosforamidotioato de 0,0-dieti
lo y substituyendo el metilcarbamato de 2-isopropoxifenilo por

30

1 metilcarbamato de 3-isopropilfenilo, se prepara el [(diatoxi-
fosfintioil) isopropilamino]tio, metilcarbamato de 3-isopropil
fenilo como un aceite ámbar.

Análisis:

5 Calculado para C₁₈H₃₁N₂O₄PS₂
C, 49.75; H, 7.19; N, 6.45

Hallado; C, 49.43; H, 7.09; N, 6.39

10 Ejemplo 5: Preparación de N-[[[(dimetioxi-
fosfintioil) metilamino]tio]metilamino] carbonil]oxi] etanimidotioato de
metilo.

15 Comenzando con el compuesto conocido N-[(metilamino) carbonil]
oxi] etanimidotioato de metilo y el fosforamidotioato apropia-
do, se preparan los siguientes nuevos N-[(fosfinil)-amino]tio-
carbamatos y N-[(fosfintioil) amino]tio-carbamatos por procedi-
mientos similares al Ejemplo 2, Parte B.

N-[[[(dimetioxi-
fosfintioil) metilamino]tio]metilamino]carbo-
nil]oxi] etanimidotioato de metilo, punto de fusión 570 a 580C.

20 Análisis:

Calculado para C₈H₁₈N₃S₃O₄P
C, 27.66; H, 5.22; N, 12.10

Hallado: C, 27.88; H, 5.27; N, 11.95

25 N-[[[(dimetoxifosfintioil) isopropilamino]tio]metilamino]car-
bonil]oxi] etanimidotioato de metilo, punto de fusión 880 a 890C

Análisis: Calculado para C₁₀H₂₂N₃O₄PS₃
C, 31.99; H, 5.91; N, 11.19

Hallado: C, 31.99; H, 5.86; N, 10.93

1	<p>N-[[[[[(dimetoxifosfintioil)n-butilamino]tio]metilamino]carbonil]oxi]etanimidotioato de metilo, punto de fusión 60º a 61ºC</p>
5	<p><u>Análisis:</u></p> <p>Calculado para $C_{11}H_{24}N_3O_4PS_3$</p> <p>C, 33.92; H, 6.21; N, 10.79</p> <p>Hallado: C, 33.84; H, 6.26; N, 10.44</p>
10	<p>N-[[[[[(dietoxifosfintioil)metilamino]tio]metilamino]carbonil]oxi]etanimidotioato de metilo.</p> <p><u>Análisis:</u></p> <p>Calculado para $C_{10}H_{22}N_3O_4PS_3$</p> <p>C, 31.99; H, 5.91; N, 11.19</p> <p>Hallado: C, 32.00; H, 5.96; N, 10.58</p>
15	<p>N-[[[[[(dietoxifosfintioil)isopropilamino]tio]metilamino]carbonil]oxi]etanimidotioato de metilo, punto de fusión 72º a - 73ºC.</p> <p><u>Análisis:</u></p> <p>Calculado para $C_{12}H_{26}N_3O_4PS_3$</p> <p>C, 35.71; H, 6.50; N, 10.41</p> <p>Hallado: C, 35.77; H, 6.74; N, 10.09</p>
20	<p>N-[[[[[(dietoxifosfintioil)-n-propilamino]tio]metilamino]carbonil]oxi]etanimidotioato de metilo.</p> <p><u>Análisis:</u></p> <p>Calculado para $C_{12}H_{26}N_3O_4PS_3$</p> <p>C, 35.71; H, 6.50; N, 10.41</p> <p>Hallado: C, 35.48; H, 6.46; N, 9.82</p>
25	<p><u>Análisis:</u></p> <p>Calculado para $C_{12}H_{26}N_3O_4PS_3$</p> <p>C, 35.71; H, 6.50; N, 10.41</p> <p>Hallado: C, 35.48; H, 6.46; N, 9.82</p>
30	

1 N-[[[[(dietoxifosfintioil) anilino] tio] metilamino] carbonil] -
oxi] etanimidotioato] de metilo, punto de fusión 680 a 690C.

Análisis:

Calculado para $C_{15}H_{24}N_3O_4PS_3$

C, 41.17; H, 5.53; N, 9.60

5

Hallado: C, 40.80; H, 5.43; N, 9.37

N-[[[[(dietoxifosfinil) metilamino] tio] metilamino] carbonil] -
oxi] etanimidotioato de metilo.

Análisis:

Calculado para $C_{10}H_{22}N_3O_5PS_2$

C, 33.42; H, 6.17; N, 11.69

10

Hallado: C, 33.26; H, 6.17; N, 11.28

N-[[[[metoxi(metiltio) fosfinil] metilamino] tio] metilamino] car
bonil] oxi] etanimidotioato de metilo como un aceite de color -
ámbar.

Análisis:

Calculado para $C_8H_{18}N_3O_4PS_3$

C, 27.66; H, 5.22; N, 12.09

20

Hallado: C, 27.44; H, 5.50; N, 11.60

N-[[[[[metoxi(fenil) fosfintioil] isopropilamino] tio] metilami-
no] carbonil] oxi] etanimidotioato de metilo, punto de fusión -
1030 a 1050C.

25

Análisis:

Calculado para $C_{15}H_{24}N_3O_4PS_2$

C, 42.74; H, 5.74; N, 9.97

30

Hallado: C, 42.62; H, 5.67; N, 10.02

1 N-[] (metoxi (fenil) fosfintioil] metilamino] tio] metilamino] carbonil] oxi] etanimidotioato de metilo, punto de fusión 109º a 110ºC.

Análisis:

5 Calculado para C₁₃H₂₀N₃S₃O₃P
C, 39.68; H, 5.12; N, 10.68
Hallado; C, 39.73; H, 5.32; N, 10.92

10 N-[] (metoxi (metil) fosfintioil] metilamino] tio] metilamino] - carbonil] oxi] etanimidotioato de metilo, punto de fusión 87º a 88ºC.

Análisis:

15 Calculado para C₈H₁₈N₃O₃S₃P
C, 28.99; H, 5.47; N, 12.68
Hallado; C, 29.61; H, 5.00; N, 12.84

20 N-[] (isopropoxi (fenil) fosfintioil] isopropilamino] tio] metilamino] carbonil] oxi] etanimidotioato de metilo, punto de fusión 100º a 102ºC.

Análisis:

25 Calculado para C₁₇H₂₈N₃O₃S₃P
C, 45.42; H, 6.28; N, 9.34
Hallado; C, 45.00; H, 6.54; N, 9.32

25 N-[] (metil (fenoxi) fosfintioil] metilamino] tio] metilamino] - carbonil] oxi] etanimidotioato de metilo, punto de fusión 65º a 67ºC.

30

1

Análisis:

Calculado para $C_{13}H_{20}N_3O_3PS_3$

C, 39.68; H, 5.12; N, 10.68

Hallado; C, 39.74; H, 5.30; N, 10,79

5

N-[]-[]-[]-[]-[] isopropoxi(metil) fosfintioil] isopropilamino] tic] metilamino] carbonil] oxil] etanimidotioato de metilo, punto de fusión 90º a 92ºC.

Análisis:

10

Calculado para $C_{12}H_{26}N_3O_3PS_3$

C, 37.19; H, 6.76; N, 10,84

Hallado; C, 37,39; H, 7.06; N, 10.72

15

N-[]-[]-[]-[]-[] metoxi(metil) fosfintioil] isoporpilamino] tio] metilamino] carbonil] oxil] etanimidotioato de metilo, punto de fusión - 91º a 93ºC.

Análisis:

20

Calculado para $C_{10}H_{22}N_3O_3PS_3$

C, 33.41; H, 6.17; N, 11.69

Hallado; C, 33.42; H, 6.43; N, 11.90

25

30

1 N-[metil(fenoxi) fosfintioil]isopropilamino]tio]metilamino]carbonil]oxi]etanimidotioato de metilo, punto de fusión - 70Q a 72QC.

Análisis:

5 Calculado para $C_{15}H_{24}N_3O_3PS_3$
 C, 42.74; H, 5.74; N, 9.97
 Hallado; C, 42.99; H, 5.98; N, 9.93

10 N-[etil(fenoxi) fosfintioil]anilino]tio]metilamino]carbonil]oxi]etanimidotioato de metilo, punto de fusión 74Q a 76QC.

Análisis:

15 Calculado para $C_{19}H_{24}N_3O_3PS_3$
 C, 48.60; H, 5.14; N, 8.95
 Hallado; C, 48.74; H, 4.98; N, 9.03

15 N-[4-clorofenoxi(etil) fosfintioil]isopropilamino]tio]metilamino]carbonil]oxi]etanimidotioato de metilo, punto de fusión 65Q a 66QC.

Análisis:

20 Calculado para $C_{16}H_{25}ClN_3O_3S_3P$
 C, 40.89; H, 5.36; N, 8.94; Cl, 7.54
 Hallado; C, 41.08; H, 5.48; N, 9.14; Cl, 7.62

25 N-[metil(isopropoxi) fosfintioil]anilino]tio]metilamino]carbonil]oxi]etanimidotioato de metilo, punto de fusión 76Q a 78QC.

Análisis:


30 Calculado para $C_{15}H_{24}N_3O_3PS_3$

1 de punto de fusión 69º a 71ºC.

Análisis:

Calculado para $C_{19}H_{23}ClN_3O_3PS_3$
C, 45.28; H, 4.60; N, 8.34


5 Hallado; C, 47.62; H, 5.12; N, 8.00

N-[etoxi(fenil) fosfintioil]bencilamino]tio]metilamino]
carbonil]oxi]etanimidotioato de metilo, obtenido como un -
aceite viscoso de color amarillo.

Análisis:

10 Calculado para $C_{20}H_{26}N_3O_3PS_3$
C, 49.67; H, 5.42; N, 8.69


Hallado; C, 46.43; H, 5.07; N, 7.80

15 N-[etil(fenoxi) fosfintioil]n-butilamino]tio]metilami-
no]carbonil]oxi]etanimidotioato de metilo, obtenido como -
un aceite de color amarillo.

Análisis:

20 Calculado para $C_{17}H_{28}N_3O_3PS_3$
C, 45,42; H, 6.28; N, 9.35

Hallado; C, 45,46; H, 6.42; N. 8.62

25 N-[2-clorofenoxi(etil) fosfintioil]anilino]tio]metila-
mino]carbonil]oxi]etanimidotioato de metilo, obtenido como
un aceite de color amarillo.

Análisis:

Calculado para $C_{19}H_{23}ClN_3O_3PS_3$
C, 45.28; H, 4.60; N, 8.34; Cl, 7.03

30

1 Hallado; C, 45.81; H, 4.74; N, 8.38; Cl, 7.44
N-[|||||]4-clorofenoxi(etil) fosfintioil]anilino]tio]metilamino]
carbonil]oxi]etanimidotioato de metilo, cristales blancos de
punto de fusión 600 a 620C.

5 Análisis:

Calculado para $C_{19}H_{23}ClN_3O_3PS_3$
C, 45.28; H, 4.60; N, 8.34; Cl, 7.08

10 Hallado; C, 46.25; H, 4.92; N, 7.87; Cl, 6.88
N-[|||||]etil(fenoxi) fosfintioil]ciclohexilamino]tio]metilami-
no]carbonil]oxi]etanimidotioato de metilo, cristales blancos
de punto de fusión 1290 a 1300C.

Análisis:

15 Calculado para $C_{19}H_{30}N_3O_3PS_3$
C, 47.98; H, 6.36; N, 8.83

Hallado; C, 48.14; H, 6.57; N, 8.94
N-[|||||]etil(fenoxi) fosfintioil]p-nitroanilino]tio]metilamino]
carbonil]oxi]etanimidotioato de metilo.

20 N-[|||||]etil(fenoxi) fosfintioil]o-metilanolino]tio]metilamino]
carbonil]oxi]etanimidotioato de metilo

N-[|||||]etil(fenoxi) fosfintioil]m-trifluorometilanolino]tio]-
metilamino]carbonil]oxi]etanimidotioato de metilo.

25 N-[|||||]etil(fenoxi) fosfintioil]o-cloroanolino]tio]metilamino]
carbonil]oxi]etanimidotioato de metilo.

N-[|||||]ciclohexiloxi(etil) fosfintioil]ciclohexilamino]tio]-
metilamino]carbonil]oxi]etanimidotioato de metilo.

1 N-[]-[]-[]-[]-[] etil(p-nitrofenoxi) fosfintioil] anilino] tio] metilamino] carbonil] oxi] etanimidotioato de metilo.

N-[]-[]-[]-[]-[] etoxi(fenil) fosfintioil] anilino] tio] metilamino] carbonil] oxi] etanimidotioato de metilo.

5 Ejemplo 6

Comenzando con O-[]-[]-[]-[]-[] metilamino] carbonil] oximas de 2-álquil-1,3-ditiolan-2-carboxaldehidos apropiados y fosframidotioatos apropiados, se preparan los siguientes compuestos por procedimientos similares al Ejemplo 2, parte B.

10 O-[]-[]-[]-[]-[] dietoxifosfintioil] anilino] tio] metilcarbamoil] oxima del 2-metil-1,3-ditiolan-2-carboxaldehido.

O-[]-[]-[]-[]-[] dietoxifosfintioil] metilamino] tio] metilcarbamoil] oxima del 2-metil-1,3-ditiolan-2-carboxaldehido.

15 O-[]-[]-[]-[]-[] fenoxi(fenil) fosfintioil] etilamino] tio] metilcarbamoil] oxima del 2-metil-1,3-ditiolan-3-carboxaldehido.

O-[]-[]-[]-[]-[] dietoxifosfintioil] anilino] tio] metilcarbamoil] oxima del 2-metil-1,3-ditiolan-2-carboxaldehido.

20 O-[]-[]-[]-[]-[] dietoxifosfintioil] anilino] tio] metilcarbamoil] oxima del 2-etil-1,3-ditiolan-2-carboxaldehido.

O-[]-[]-[]-[]-[] etoxi(fenoxi) fosfintioil] metilamino] tio] metilcarbamoil] oxima del 2-etil-1,3-ditiolan-2-carboxaldehido.

25 O-[]-[]-[]-[]-[] etoxi(tiofenoxi) fosfintioil] metilamino] tio] metilcarbamoil] oxima del 2-metil-1,3-ditiolan-2-carboxaldehido.

O-[]-[]-[]-[]-[] dietoxifosfinoil] anilino] tio] metilcarbamoil] oxima del 2-metil-1,3-ditiolan-2-carboxaldehido.

1 EJEMPLO 7

Comenzando con el compuesto conocido O-[[metilamino]carbonil] oxima de la 1,3-ditiolan-2-ona y los fosforamidotioatos apropiados, se preparan los siguientes compuestos por procedimientos similares al Ejemplo 2, Parte B.

5

O-[[[di]etoxifosfintioil]metilamino]tio]metilcarbamoil] oxima de la 1,3-ditiolan-2-ona.

O-[[[di]etoxifosfinil]metilamino]tio]metilcarbamoil] oxima de la 1,3-ditiolan-2-ona.

10

O-[[[di]etoxifosfintioil]anilino]tio]metilcarbamoil] oxima de la 1,3-ditiolan-2-ona.

O-[[[di]fenoxi(fenil)fosfintioil]metilamino]tio]metilcarbamoil] oxima de la 1,3-ditiolan-2-ona.

15

O-[[[di]fenoxi(fenil)fosfintioil]etilamino]tio]metilcarbamoil] oxima de la 1,3-ditiolan-2-ona.

Ejemplo 8

20

Comenzando con el compuesto conocido metilcarbamato de 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranilo y los fosforamidotioatos apropiados, se preparan los siguientes compuestos por procedimientos similares al Ejemplo 2, Parte B.

25

[[[di]etoxifosfintioil]metilamino]tio]metilcarbamato de 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranilo.

[[[di]etil(fenoxi)fosfintioil]metilamino]tio]metilcarbamato de 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranilo.

30

[[[di]etoxifosfintioil]etilamino]tio]metilcarbamato de 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranilo.

1 [[[Dietilfosfintioil] metilamino] tio] metilcarbamato de 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranilo.

[[[Etoxi (fenil) fosfintioil] anilino] tio] metilcarbamato de 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranilo.

5 [[[Etoxi (etil) fosfintioil] metilamino] tio] metilcarbamato de 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranilo.

[[[Etil (tiofenoxi) fosfintioil] metilamino] tio] metilcarbamato de 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranilo.

10 [[[p-Clorofenil (metil) fosfintioil] metilamino] tio] metilcarbamato de 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranilo.

[[[Dietoxifosfinil] metilamino] tio] metilcarbamato de 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranilo.

15 [[[Etil (fenoxi) fosfinil] metilamino] tio] metilcarbamato de 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranilo.

[[[Fenoxi (fenil) fosfinil] metilamino] tio] metilcarbamato de 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranilo.

20 [[[Etoxi (etil) fosfinil] anilino] tio] metilcarbamato de 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranilo.

[[[Metil (tiofenoxi) fosfinil] anilino] tio] metilcarbamato de 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranilo.

Ejemplo 9

25 N- [[[[(5,5-dimetil-2-tioxo-1,3,2-dioxafosforinan-2-il) isopropil-amino] tio] metilamino] carbonil] oxi] etanimidotioato de metilo.

Una solución de 5,5-dimetil-2-isopropilamino-2-tioxo-1,3,2-dioxafosforiano (3.00 g, 13.4 mmol) y trietilamina (1.9 ml, 13.5

30

1 mmol) en tetrahidrofurano (20 ml) se agrega gota a gota en un
 período de 20 minutos a una solución revuelta de dicloruro de
 azufre (1.00 ml, 15.7 mmol) en tetrahidrofurano (20 ml.) a la
 temperatura ambiente. Después del agregado, la mezcla se re-
 5 vuelve a la temperatura ambiente durante una hora. Se agrega
 a la mezcla cloruro cuproso (0.25 g) seguido por el agregado -
 gota a gota de una solución de N- $\left[\left[\text{(metilamino) carbonil} \right] \text{oxi} \right]$ -
 etanimidotioato de metilo (2.17 g, 13.4 mmol) y trietilamina
 (1.90 ml, 13.5 mmol) en tetrahidrofurano (20 ml.) La mezcla -
 10 se revuelve durante dos horas a la temperatura ambiente, lue-
 go se diluye con agua y se extrae con acetato de etilo. La fa-
 se orgánica se lava con agua, se seca sobre sulfato de magne-
 sio y se concentra a presión reducida. El aceite residual se
 15 cromatografía sobre sílice gel y se eluye con una mezcla de -
 acetato de etilo-Skellysolve B en la relación de 2 a 3. El -
 producto cromatografiado se recristalizado de acetato de etilo,
 para dar N- $\left[\left[\left[\left[\left[\right] \right] \right] \right] \right]$ (-5,5-dimetil-2-tioxo-1,3,2-dioxafosforinan-2
 20 il)isopropil amino] tio]metilamino] carbonil]oxi]etanimidotioato
 de metilo como un sólido de color blanco con un punto de fu-
 sión de 114-115°C. Los espectros de resonancia magnética nu-
 clear e infrarrojo son consistentes con la estructura supues-
 25 ta.

Analisis:

Calculado para $C_{13}H_{26}N_3O_4PS_3$

C, 37.58; H, 6.31; N, 10,11

1 Hallado: C, 37.63; H, 6.25; N, 10.11

Ejemplo 10

N-[] (5,5-dimetil-2-tioxo-1,3,2-dioxafosforinan-2-il) t-butil
amino [tio] metilamino [carbonil] oxi [etanimidotioato de metilo.

5 Una solución de 7.4 g. (31 mmol) de 2-t-butilamino-5,5-dimetil
-2-tioxo-1,3,2-dioxafosforinano y 4.4. ml de trietilamina (31 -
mmol) en 50 ml. de tetrahidrofurano se agrega gda a gota en -
un período de 20 minutos con agitación a una solución de 2.0 -
10 ml de dicloruro de azufre (31 mmol) en 20 ml de tetrahidrofura
no enfriado a 0°C. Después del agregado, la mezcla se revuelve
durante 30 minutos a 0°C. Se agrega a la mezcla cloruro cupro-
so (0.3 g) seguido por el agregado gota a gota en un período de
20 minutos de una solución de 5.1 g (31 mmol) de N- (metilami-
15 no) carbonil oxi etanimidotioato de metilo y 4.4 ml de trietila
mina (31 mmol) en 50 ml de tetrahidrofurano. Después del agre-
gado, la mezcla se revuelve durante 2 horas dejándose calentar
hasta la temperatura ambiente. La mezcla se diluye con acetato
20 de etilo y se lava con agua. La solución orgánica se seca sobre
sulfato de magnesio y se concentra a presión reducida. El resi-
duo se trata con una mezcla 1:2 de éter: hexano para precipi--
tar un producto impuro. Dos recristalizaciones de metanol pro-
25 porcionan material analíticamente puro de punto defusión 167-
168.5°. Los espectros infrarrojo y de resonancia magnética nu-
clear son consistentes con la estructura supuesta.

Análisis:

30 Calculado para C₁₄H₂₈N₃O₄PS₃:

1

C, 39.14; H, 6.57; N, 9.78

Hallado: C, 39.45; H, 6.73; N, 9.87

Ejemplo 11

5

N-[]-[]-[]-[] ciclohexil(5,5-dimetil-2-tioxo-1,3,2-dioxafosforinan-2-il) amino]tio]metilamino]carbonil]oxi]etanimidotioato de metilo

10

Una solución de 12.4 g. de ciclohexilamino-5,5-dimetil-2-tioxo-1,3,2-dioxafosforinano y 6.55 ml de trietilamina en 50 ml de tetrahydrofurano se agrega con agitación en un periodo de 15 minutos a una solución de 3.0 ml. de dicloruro de azufre en 50 ml de tetrahydrofurano enfriado de -50 a 00C. Después del agregado, la mezcla se revuelve a 00 durante 45 minutos en cuyo momento se agrega 0.20 g de cloruro cuproso. Se agrega en un periodo de 15 minutos una solución de 7.67 g de N-[]-(metilamino) carbonil]oxi]etanimidotioato de metilo y 6.55 ml. de trietilamina en 50 ml. de tetrahydrofurano. Después del agregado, la mezcla se revuelve y se deja calentar hasta la temperatura ambiente durante 75 minutos. La mezcla se diluye con agua y se extrae con acetato de etilo. Los extractos se lavan con agua, se secan sobre sulfato de magnesio y se concentran a presión reducida. La recristalización del residuo semisólido de acetato de etilo-hexano produce 9.36 g. de N-[]-[]-[]-[] ciclohexil(5,5-dimetil-2-tioxo-1,3,2-dioxafosforinan-2-il) amino]tio]metilamino]carbonil]oxi]etanimidotioato de metilo como un sólido de color blanco de punto de fusión 138-1400C.

15

20

25

Análisis:

30

Calculado para C₁₆H₃₀N₃O₄PS₃!

C, 42.18; H, 6.64; N, 9.22

Hallado: C, 42.39; H, 6.71; N, 9.32

Los espectros infrarrojo y de resonancia magnética nuclear son consistentes con la estructura supuesta.

5 Ejemplo 12

N-isopropil(5,5-dietil-2-tioxo-1,3,2-dioxafosforinan-2-il)-amino]tio]metilamino]carbonil]oxi]etanimidotioato de metilo.

10 Una solución de 10.94 g de 5,5-dietil-2-isopropilamino-2-tioxo 1,3,2-fosforinano y 6.05 ml de trietilamina en 50 ml de tetra- hidrofurano se agrega gota a gota en 15 minutos a una solución de 2.72 ml de dicloruro de azufre en 50 ml de tetrahidrofurano enfriado de -5 a 0°C. Después del agregado, la mezcla se re- -
15 vuelve durante una hora a 0°C en cuyo momento se agrega 0.10 g. de cloruro cuproso. Una solución de 7.06 g de N-(metilamino) carbonil]oxi]etanimidotioato de metilo y 6.05 ml de trietilami-
20 na en 50 ml de tetrahidrofurano se agrega gota a gota en 15 mi- nutos. La mezcla se revuelve y se deja calentar hasta la tempe- ratura ambiente durante una hora y luego se diluye con agua y se extrae con acetato de etilo. Los extractos se lavan con -
25 agua, se secan sobre sulfato de magnesio y se concentran a pre- sión reducida. El aceite residual se cromatografía sobre sili- ca gel usando una mezcla 1 a 1 de acetato de etilo y hexano pa- ra dar el producto. La recristalización de acetato de etilo-he- xano produce N-isopropil(5,5-dietil-2-tioxo-1,3,2-fosfori

1 nan-2-il) amino]tio]metilamino]carbonil]oxi]etanimidotioato de metilo como un sólido de color blanco de punto de fusión 123-124.50C.

Análisis:

5 Calculado para C₁₅H₃₀N₃O₄PS₃
C, 40.61; H, 6.82; N, 9.48

Hallado: C, 40.83; H, 6.91; N, 9.60

Los espectros infrarrojo y de resonancia magnética nuclear - son consistentes con la estructura supuesta.

10

Ejemplo 13

Comenzando con los metilcarbamatos y fosforamidotioatos apropiados y utilizando un procedimiento similar al Ejemplo 10. - se preparan los siguientes compuestos.

15

N-[] isopropil(2-tioxo-1,3,2-fosfolan-2-il) amino]tio]metilamino]carbonil]oxi]etanimidotioato de metilo de punto de fusión 120-1220C.

Análisis:

20

Calculado para C₁₀H₂₀N₃O₄PS₃:
C, 32.16; H, 5.40; N, 11.25

Hallado: C, 32,17; H, 5.31; N, 11.49

25

[] [] [] [] Ciclohexil(5,5-dietil-2-tioxo-1,3,2-dioxafosforinan-2-il) amino]tio]metilamino] carbonil]oxi]etanimidotioato de metilo - de punto de fusión 155-1570C.

Análisis:

Calculado para C₁₈H₃₄N₃O₄PS₃:
C, 44.70; H, 7.09; N, 8.69

30

1

Hallado: C, 44.96; H, 7.11; N, 8.81



Isopropil(2-tioxo-1,3,2-dioxafosforinan-2-il) amino]tio]-
metilamino]carbonil]oxi]etanimidotioato de metilo de punto de
fusión 153-154°C.

5

Análisis:

Calculado para $C_{11}H_{22}N_3O_4PS_3$:

C, 43.10; H, 5.72; N, 10.84

Hallado: C, 34.21; H, 5.87; N, 11.13

10



Etil(5,5-dimetil-2-tioxo-1,3,2-dioxafosforinan-2-il) ami-
no]tio]metilamino]carbonil]oxi]etanimidotioato de metilo de -
punto de fusión 111-112°C.

Análisis:

Calculado para $C_{12}H_{24}N_3O_4PS_3$:

C, 35.90; H, 6.03; N, 10.47

Hallado: C, 36.13; H, 6.22; N, 10.26

15



N- isopropil(4,4,6-trimetil-2-tioxo-1,3,2-dioxafosforinan-
-2-il) amino]tio]metilamino]carbonil]oxi]etanimidotioato de me-
tilo de punto de fusión 123-127°C.

20

Análisis:

Calculado para $C_{14}H_{27}N_3O_4PS_3$:

C, 39.24; H, 6.35; N, 9.80

Hallado: C, 39.76; H, 6.94; N, 9.76

25



(2-tioxo-4H-1,3,2-benzodioxafosforin-2-il) isopropilami-
no]tio]metilamino]carbonil]oxi]etanimidotioato de metilo.



(2-tioxo-1,3,2-dioxafosfolan-2-il) metilamino]tio]metila-
mino]carbonil]oxi]etanimidotioato de metilo.

30

1 Se ha demostrado la eficacia contra animales invertebrados -
 nocivos en concentraciones mínimas de 0.5 ppm dependiendo del
 animal invertebrado usado. Algunos animales invertebrados nocivos
 serán más sensible a los compuestos que otros y algunos -
 5 pueden ser muy resistentes. En general, los compuestos de Fórmula I se usan en concentraciones que oscilan de 30 a 6000 -
 ppm aproximadamente.

En general los compuestos presentan la actividad mortífera -
 del metilcarbamato original, mientras que al mismo tiempo presentan
 10 efectos tanto tóxicos como fitotóxicos menores. Se indica la Toxicidad para Mamíferos.

[[[Dietoxifosfintioil]-n-propilamino]tio]metilcarbamato de 4-(dimetilamino)-3,5-xililo.

<u>Insecto</u>	<u>Proporción</u>	<u>Mortalidad</u>
GS	100 ppm	100
MFA	.06 ppm	100

20 N-[[[[[(Dietoxifosfintioil) isopropilamino]tio]metilamino]carbonyl]oxi]etanimidatoato de metilo

<u>Insecto</u>	<u>Proporción</u>	<u>Mortalidad</u>
GS	3.3 ppm	100
GEHC	3.3 ppm	100
25 PA	50 ppm	60
MC	25 ppm	80
MFA	1.0 ppm	100

30 N-[[[[[(metoxi(fenil) fosfintioil) isopropilamino]tio]metilami-

1	<u>Insecto</u>	<u>Proporción</u>		<u>Mortalidad</u>
	GS	1l	ppm	40
	GEHC	1l	ppm	48
	OC	1l	ppm	45
5	<u>N-[ciclohexil(5,5-dietil-2-tioxo-1,3,2-dioxafosforinan-2-il)-amino]tio]metilamino]carbonil]oxi]etanimidotioato de metilo, punto de fusión 155-157º C.</u>			
	<u>Insecto</u>	<u>Proporción</u>		<u>Mortalidad</u>
	GS	1l	ppm	70
	Gehc	1l	ppm	77.5
10	OC	1l	ppm	95
	Toxicidad para Mamíferos - DL50 ORAL en la Rata 8000			
	<u>N-[isopropil-(2-tioxo-1,3,2-dioxafosforinan-2-il)]amino]tio]metilamino]carbonil]oxi]etanimidotioato de metilo, punto de fusión 153-154º C.</u>			
	<u>Insecto</u>	<u>Proporción</u>		<u>Mortalidad</u>
15	GS	1l	ppm	56
	GEHC	1l	ppm	
	OC	1l	ppm	
	Toxicidad para Mamíferos - DL50 Oral en la Rata 2000			
20	<u>N-[etil(5,5-dimetil-2-tioxo-1,3,2-dioxafosforinan-2-il)]amino]tio]metilamino]carbonil]oxi]etanimidotioato de metilo, punto de fusión 111-112º C.</u>			
	<u>Insecto</u>	<u>Proporción</u>		<u>Mortalidad</u>
	GEHC	1l	ppm	56
25				
30				

1 N-~~||||~~isopropil(4,4,6-trimetil-2-tioxo-1,3,2-dioxafosforinan
-2-il) amino [tio] metilamino [carbonil] [oxi] etanimidotioato de me
tilo, punto fusión 123-127°C.

<u>Insecto</u>	<u>Proporción</u>	<u>Mortalidad</u>
5 GEHC	11 ppm	92.5

Los detalles de los ensayos de mortalidad son los siguientes:
 Preparación de las sustancias químicas ensayadas - Las mues-
 tras analíticas de cada una se disolvieron en acetona. Estas
 10 soluciones acetónicas se aplicaron como tales o se diluyeron
 porciones de las mismas con un "agua húmeda" con Tween 20 ó un
 "agua húmeda" con sacarosa al 10%. El "agua húmeda" por sí -
 misma contenía 0.132% v/v de Tween 20 (monolaurato de polio-
 15 xilitensorbitán).

Los ensayos de gusano soldado y gusano enrollador de la hoja -
 de la col se efectuaron con follaje de fíjol de media luna de
 forma arbusto Henderson caracterizado por dos hojas primarias
 por planta. Las hojas se sumergieron en una emulsión de "agua
 20 húmeda" de una sustancia química de ensayo, se dejaron secar
 y luego se colocaron sobre un disco filtrante humedecido en -
 una placa de Petri de plástico de 9 cm. Se pusieron sobre las
 hojas cinco larvas de los insectos de ensayo respectivos, se
 25 colocó la tapa sobre cada placa de Petri y se dejó aparte pa-
 ra evaluación futura. Se prepararon 3 placas para cada propor-
 ción de tratamiento.

El ensayo de grillo común se efectuó pipeteando porciones de

1 5 ml. de las soluciones acetónicas en placas de Petri de 9 cm y
dejando evaporar la acetona. Se agregaron a las placas trata--
das 10 grillos comunes en estado de ninfa y se reemplazaron --
las tapas. Cada proporción de tratamiento se preparó en tripli
5 cado.

Los ensayos de mosca común y picudo del algodón se efectuaron -
saturando una bola de algodón del tamaño de una pelota de golf
con 10 ml. de una preparación de "agua húmeda" con azúcar al -
10% de la substancia de ensayo. El trozo de algodón saturado
10 se colocó en un vaso pequeño que estaba adherido a la superfi-
cie interior de un vaso de papel encerado de 5 onzas. En el va-
so de 5 onzas se agregaron 10 moscas comunes adultas o gorgo--
jos del algodón y se tapó con una tapa de plástico para obser-
15 vación futura. Cada proporción de tratamiento se preparó en du-
plicado.

El ensayo de larvas de mosquito de la fiebre amarilla se efec-
tuó agregando la cantidad apropiada de un agua húmeda y solu--
20 ción de acetona de la substancia de ensayo a 100 ml de agua des-
tilada en un vaso de papel encerado de 5 onzas. Se agregaron -
larvas de 10 mosquitos. Se agregó levadura desecada después de
24 horas. Cada proporción de tratamiento se preparó en duplica
25 do.

Los ensayos de gusano soldado, grillo común, picudo del algo--
dón, mosca común y gusano enrollados de la hoja de la col, se
efectuaron a 22°C, mientras que el ensayo de larvas de mosqui-

30

1 to de la fiebre amarilla se efectuó a 27°C.

Los ensayos se evaluaron para investigar la matanza de insectos (incluyendo moribundos y derribados) después de 24, 48 y a veces 72 horas.

5 En otros ensayos, se compararon la fitotoxicidad, eficacia residual y toxicidad en animales de por ejemplo, N- (dietoxifosfintioil)-isopropilamino tio metilamino carbonil oxi eta nimidotioato de metilo con el compuesto original N- (metilamino

10 carbonil oxi etanimidotioato de metilo. Utilizando una escala en la cual 0 representa ningún daño y 10 representa muerte completa de la planta, este nuevo derivado fue en general menos fitotóxico que el compuesto original y marcadamente menos fitotóxico sobre la berenjena que es una cosecha sensible. Por

15 ejemplo, el nuevo derivado tenía un índice de fitotoxicidad promedio de alrededor de 1.0 y 1.5 a una concentración de 300 y 600 partes por millón (ppm), respectivamente, después de 8 días. El compuesto original tenía valores de índice correspondientes de 4.25 y 5.0.

20 Estos compuestos también fueron comparados para investigar su eficacia residual en el follaje contra larvas de gusano soldado sobre plántulas en frijol de media luna. El compuesto N-

25 [] [] [] [] (dietoxifosfintioil) isopropilamino [] tio [] metilamino [] carbonil [] oxi [] etanimidotioato de metilo de esta invención estaba produciendo el 100 por ciento de mortandad siete semanas después de aplicarse el tratamiento, mientras que la actividad del -

30

1 compuesto original en una proporción equivalente se había disipado hasta el 20% a los 14 días.

En una comparación de la toxicidad oral para ratas macho, el compuesto N-[] (dietoxifosfintioil)-isopropilamino [tio] metilamino [carbonil] [oxi] etanimidotioato de metilo ha demostrado tener menos de un cuarto de la toxicidad del metilcarbamato de origen. Las dosis letales medias orales agudas son 105 mg/kg. de peso corporal y 17-24 mg/kg. de peso corporal respectivamente.

5

10 Como se expuso anteriormente, los compuestos de la Fórmula Ia son particularmente eficaces. Ilustrativamente, el compuesto N-[] etil(fenoxi) fosfintioil [anilino] [tio] metilamino [carbonil] [oxi] etanimidotioato de metilo tiene una actividad insecticida hasta 3 veces mayor que el compuesto de origen N- (metilamino carbonil oxi etanimidotioato de metilo (Methomyl) contra especies de lepidópteros; por ejemplo, gusano soldado y gusano enrollador de la hoja de la col.

15

20 Los resultados del ensayo precedente indican que los objetivos de la invención han sido satisfechos y que se ha hecho una contribución digna de atención en la materia de las plaguicidas. Los resultados también indican que los N- [(fosfinil) amino] tio y

25 N- [(fosfintioil) amino] tio-metilcarbamatos de esta invención pueden utilizarse para el control de pestes de insectos en la forma de compuestos puros como los preparados en los Ejemplos

30

1 como compuestos de tipo técnico de producción comercial o como
mezclas de los compuestos específicos. Por otra parte, las con-
sideraciones prácticas indican el deseo de proporcionar a los
peritos en la materia de los plaguicidas con fórmulas que com-
5 prenden un vehículo diluyente con o sin coadyuvantes que impul-
sará la distribución de los compuestos activos en donde se de-
sea el control de pestes y de este modo aumentar la eficacia -
y la economía.

10 Hay muchos tipos distintos de vehículos diluentes adecuados pa-
ra el método y maneras de formular esta invención. Los vehícu-
los dispersibles se usan comunmente en la materia. Dichos
vehículos pueden o no incluir coadyuvantes tales como agentes -
humectantes, agentes emulsificantes, adherentes u otros compues-
15 tos que promueven indirectamente la eficacia.

Los nuevos carbamatos de Fórmulas I, I', I" y I''' son útiles -
contra insectos, nematodos y ácaros en fórmulas, por ejemplo -
de polvos, polvos humectables, concentrados emulsificables, -
20 dispersiones acuosas, soluciones y cremas fluentes para aplica-
ción en un sitio, el suelo, plantas y follaje, semillas u otras
partes de plantas. Pueden prepararse fórmulas granulares y -
aplicarse al suelo o sobre la superficie. Además, los nuevos -
25 compuestos de Fórmulas (I, I', I" y I''') de esta invención pue-
den ser el único agente activo en una fórmula o pueden incluir
se otros compuestos insecticidas, acaricidas o nematicidas.

Los nuevos compuestos sólidos de Fórmulas I, I', I", y I''' pue--
30 den formularse fácilmente como polvos, triturando juntos una -

1 mezcla del compuesto y un vehículo pulverulento. La tritura-
ción se efectúa convenientemente en un molino de bolas, un mo-
lino de martillo o por micronización con chorro de aire. Un -
tamaño de partícula final adecuado es de menos de 60 micras.
5 Preferiblemente el 95% de las partículas tendrán menos de 50
micras y alrededor del 75% tendrán 5 a 20 micras. Los polvos
de este grado de pulverización son convenientemente de libre
10 flujo y pueden aplicarse a animales, materia inanimada, árbo-
les frutales, plantas de cosecha y suelo, de modo de efectuar
una perfecta distribución y cobertura. En particular, los -
polvos se adaptan para controlar eficazmente insectos y áca-
ros en superficies grandes cuando se aplica con aeroplano. -
Están indicados también para aplicar al reverso del follaje
15 de plantas.

Vehículos pulverulentos representativos adecuados incluyen -
las arcillas naturales tales como las arcillas de China, Geor-
gia, Barden, attapulguita, caolín y bentonita; minerales en
20 sus formas naturales como se obtienen de la tierra tal como -
talco, pirofilita, cuarzo, tierra de diatomeas, tierra de ba-
tán, tiza, azufre, sílice y silicatos; minerales químicamente
modificados tales como bentonita lavada y sílice coloidal; y
25 harinas orgánicas tales como harinas de maíza, de cáscara de
nuez, de semilla de algodón y tabaco y almidones hidrófobos de
libre flujo.

Los polvos también pueden prepararse disolviendo los plagui-
cidas derivados fosfínicos de aminotiometilcarbamatos de Fórr

30

1 mulas I, I', I'' y I'''', en un solvente volátil tal como cloro
ro de metileno, mezclar la solución con un vehículo pulveru-
lento y evaporar el solvente.

5 Las proporciones de vehículo pulverulento y compuesto activo
(Fórmulas I, I', I'' y I''') pueden variar en un amplio margen
dependiendo de la plaga de nematodo o ácaro a ser controlado
y las condiciones de tratamiento. En general, las fórmulas -
de polvo pueden contener hasta alrededor de un 90% (en base
al peso) del ingrediente activo.

10 Las fórmulas de polvo dispersable de esta invención se prepa-
ran incorporando un surfactante en una fórmula de polvo pre-
parada como se describió previamente. Cuando se incorpora en
un polvo alrededor de un 0.1% a un 12% de un surfactante, al
15 polvo dispersable así obtenido se adapta particularmente para
mezclar posteriormente con agua para rociar sobre materia ina-
nimada y productos, árboles frutales, cosechas en el campo,
suelo y ganado. Los polvos dispersables pueden mezclarse con
20 agua para obtener cualquier concentración deseada del ingre-
diente activo y la mezcla puede aplicarse en cantidades sufi-
cientes para obtener proporciones de aplicación predetermina-
das y distribución uniforme. Disponiendo de esta flexibilidad,
25 los polvos dispersables de la invención pueden contener conve-
nientemente en forma preferible de alrededor de 5% a 80% del
ingrediente activo.

30 Los surfactantes útiles representativos para preparar fórmulas
de polvos dispersables de esta invención incluyen alquilsulfa-

1 tos y sulfonatos, alquilarilsulfonatos, ésteres sulfosuccina--
2 tos, polioxietilensulfatos, monolaurato de polioxietilensorbi
3 tán, alquilarilpolietersulfatos, alquilarilpolieteralcoholes,
4 alquilnaftalenosulfonatos, sales de alquilamonio cuaternario,
5 ácidos grasos sulfatados y ésteres, amidas de ácidos grasos -
6 sulfatados, laurato de glicerina y manitán, condensados de po-
7 lialquiléter de ácidos grasos, ligninsulfonatos y semejantes.
8 La clase preferida de surfactantes incluye mezclas de aceites
9 sulfonados y ésteres de ácidos polialcoholcarboxílicos (Emcol
10 H-77), mezclas de polietoxietanoles (Tritones X-151, X-161 y
11 X-171), por ejemplo, aproximadamente partes iguales de querilben-
12 cenosulfonato de sodio e isooctilfenoxi-polietoxi-etanol con-
13 teniendo unos 12 grupos etoxi y mezclas de alquil-aril-sulfo-
14 natos de calcio y aceites vegetales polietoxilados (Agrimul -
15 N₂S). Por supuesto se da por entendido que los surfactantes -
16 de sulfato y sulfonato antes sugeridos se usarán preferible-
17 mente en la forma de sus sales solubles, por ejemplo, sus sa-
18 les sódicas. Todos estos susrfactantes son capaces de reducir
19 la tensión superficial del agua en concentraciones de alrede-
20 dor del 1% o menos. Si se desea, las fórmulas de polvos disper-
21 sables pueden prepararse con una mezcla de surfactantes de -
22 los tipos indicados.

23 Una fórmula de polvo dispersable apropiada se obtiene mezclan-
24 do y moliendo 327 libras de Arcilla de Georgia, 4.5 libras de
25 isooctilfenoxipolietoxietanol (triton X-100) como agente hu-
26 mectante, 9 libras de una sal sódica polimerizada de un ácido
27 28 29 30

1 sulfónico de cadena larga benzoides substituida (Daxad 27) como
agente dispersante y 113 libras del ingrediente activo, por -
ejemplo, el compuesto formulado en el Ejemplo 2. La fórmula -
resultante tiene la siguiente composición en por ciento (aquí
5 las partes se dan en peso a no ser que se especifique lo con-
trario).

	Ingrediente Activo	25%
	Isooctilfenoxipoli	
	etoxietanol	1%
10	Sal sódica polimeri	
	zada del ácido sul-	
	fónico de cadena --	
	larga benzoides subs	
15	tituido	2%
	Arcilla de Georgia	72%

20 Cuando se dispersa esta fórmula en agua en la proporción de 10
libras por 100 galones, se obtiene una fórmula pulverizable -
que contiene alrededor de 0.3% (3000 ppm) de ingrediente acti-
vo que puede aplicarse contra insectos o ácaros sobre plantas,
árboles frutales u otros ámbitos naturales o pueden usarse pa-
ra rociar el suelo contra los nematodos.

25 En las fórmulas de polvo dispersables de esta invención, pue-
den incluirse si se desea dispersantes tales como metilcelulo-
sa, alcohol polivinílico, ligninsulfonatos de sodio y semejan-
tes. También pueden incluirse agentes adhesivos o adherentes -

1 tales como aceites vegetales, gomas naturales, caseína, Zona-
rez B, una serie de terpenos polimerizados, Unicez 709, una -
resina derivada del ácido maleico, Polipol, ácidos de resinas
parcialmente dimerizadas y Dymerez, un ácido de resina diméri
5 ca y otros. También pueden incluirse inhibidores de la corro-
sión tales como epiclorhidrina y agentes antiespumantes tales
como ácido esteárico. Los métodos para incluir estos agentes
en la fórmula plaguicida son bien conocidos en la materia y -
son aplicables a esta invención.

10 Los nuevos compuestos de Fórmulas I, I', I" y I"', de esta in-
vención también puede aplicarse a insectos, ácaros, objetos -
o sitios en forma de pulverizables acuosos sin un vehículo só-
lido. Sin embargo, puesto que los compuestos son relativamente
15 insolubles en agua, se disuelven preferiblemente en un vehicu-
lo solvente orgánico inerte adecuado. Ventajosamente, el vehi-
culo solvente es inmisible con agua de modo que se puede pre-
parar una emulsión del vehículo solvente en agua. Por ejemplo
20 si se usa un vehículo solvente miscible con agua tal como eta-
nol, el vehículo solvente se disolverá en el agua y cualquier
exceso de compuestos de Fórmula I será expulsado de la solu- -
ción. En una emulsión de aceite en agua, la fase solvente se
25 dispersa en la fase acuosa y la fase dispersada contiene al -
ingrediente activo. De esta manera se obtiene en un pulveriza-
ble auoso la distribución uniforme del ingrediente activo in-
soluble en agua. Es deseable un vehículo solvente en el cual
30 los nuevos compuestos de Fórmula I sean sumamente solubles de

1 modo que puedan obtenerse concentraciones relativamente eleva
das del ingrediente activo. A veces, pueden usarse uno o más
vehículos solventes con o sin un cosolvente con el fin de ob-
tener soluciones concentradas del ingrediente activo, siendo -
5 la consideración principal emplear un solvente inmiscible con -
agua para el ingrediente activo que mantendrá al compuesto en
solución en un amplio margen de concentraciones útiles para -
aplicación a insectos y ácaros.

10 Los concentrados emulsificables de la invención se preparan,
por lo tanto, disolviendo el ingrediente activo y un surfac-
tante en un vehículo solvente substancialmente inmiscible con
agua (es decir, un vehículo solvente que es soluble en agua -
15 hasta menos del 2.5% en volumen a temperaturas del orden 20º
a 30ºC), por ejemplo, ciclohexanona, metilpropilcetona, acei-
tes de verano, dicloruro de etileno, hidrocarburos aromáticos
tales como benceno, tolueno y xileno e hidrocarburos del pe-
tróleo de ebullición elevada tal como queroseno, aceite die-
20 sel y semejantes. Si se desea, puede incluirse en el vehicu-
lo solvente un cosolvente tal como metiletilcetona, acetona,
isopropanol y semejantes para aumentar la solubilidad del in-
grediente activo. Las emulsiones acuosas se preparan luego mez
25 clando con agua para dar cualquier concentración deseada del
ingrediente activo. Los surfactantes que pueden emplearse en
las emulsiones acuosas de la invención son aquellos tipos an-
tes indicados. Si se desea, pueden emplearse mezclas de surfac
30 tantes.

1 Ventajosamente, la concentración de ingrediente activo en los
concentrados emulsificales puede oscilar aproximadamente de
un 5% a un 50% en peso, preferiblemente de aproximadamente un
10% a un 40%. Un concentrado conteniendo 20% (en peso) del com-
5 puesto disuelto en un solvente inmiscible en agua del tipo an-
tes indicado, puede mezclarse con un medio acuoso en las pro-
porciones de 13 ml de concentrado por galón de medio para dar
una mezcla conteniendo 700 partes del ingrediente activo por -
millón de partes de vehículo líquido. En forma similar, un -
10 cuarto de galón de un concentrado al 20% mezclado con 40 galo-
nes de agua proporciona aproximadamente 1200 ppm (partes por -
millón) de ingrediente activo. De la misma manera, pueden pre-
pararse soluciones más concentradas del ingrediente activo.

15 Las fórmulas concentradas de la invención que se destinan pa-
ra usar en la forma de dispersiones o emulsiones acuosas, tam-
bién pueden contener un humectante, es decir, un agente que -
dilatara el secado de la composición, en contacto con el mate-
20 rial al cual ha sido aplicado. Humectantes apropiados incluyen
glicerina, dietilenglicol, ligninas solubilizadas, tal como -
ligninsulfonato de calcio y semejantes.

Las fórmulas granulares de esta invención son convenientes pa-
25 ra aplicar al suelo cuando se desea persistencia. Las fórmulas
granulares se aplican fácilmente a voleo o localmente, por ejem-
plo, aplicaciones en las hileras. Los gránulos individuales -
pueden ser de cualquier tamaño deseado desde malla 10 a 60, -
30

1 ventajosamente de malla 20 a 40. Las composiciones granula--
res se preparan disolviendo el compuesto activo en un solvent
te tal como cloruro de metileno, xileno o acetona y aplicand
do la solución a una cantidad de un vehículo absorbente gran
5 nular. Ejemplos de vehículos absorbentes granulares incluyen
mazorca de maíz molida, corteza de nuez molida, corteza de -
maní molido y semejantes. Cuando se desea, el vehículo absorb
bente granular impregnado puede recubrirse con un recubri--
10 miento que preservará la integridad de la composición granu-
lar hasta que se aplica a un objeto o sitio favorable para -
la liberación del ingrediente activo.

Las proporciones de aplicación a insectos, ácaros, suelo u -
15 otros sitios dependerá de la especie de organismo nocivo a -
ser controlado, la presencia o ausencia de organismos vivos
deseables, condicinnes de temperatura del tratamiento y métod
do y eficacia de la aplicación. En general, la actividad in-
secticidad y acaricida se obtiene cuando los compuestos se -
20 aplican en concentraciones de aproximadamente 5 a 2000 ppm,
preferiblemente en concentraciones de aproximadamente 30 a -
1000 ppm. Para nematodos es necesario de 10 a 50 libras/acre
del ingrediente activo.

25 Las fórmulas que contienen los nuevos tiocarbamatos de Fórmu-
las I, I', I" y I'" de acuerdo con la invención, pueden aplic
carse a insectos ácaros, nematodos, suelo u otros sitios por
métodos convencionales. Por ejemplo, un área de suelo, un edid
30 ficio o plantas, pueden tratarse aplicando un polvo humecta-

1 ble con un pulverizador tipo mochila operado a mano. Para ga-
nado pueden usarse baños. Los polvos pueden aplicarse con ro-
ciadores a motor o rociadores operados a mano. Las fórmulas -
de crema y ungüento pueden aplicarse a la piel u objetos para
5 protección prolongada contra insectos o ácaros.

Los compuestos activos de la invención pueden también formu--
larse en proporciones relativamente diluidas en un vehículo -
insecticida dispersable para aplicaciones domésticas. Así -
10 por ejemplo, los compuestos activos pueden formularse en pol-
vos que tienen aproximadamente 0.1/ a 5.0% de ingrediente ac-
tivo con queroseno desodorizado para aplicaciones en aerosol.

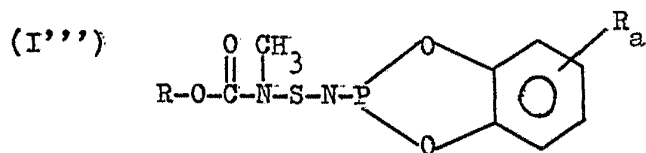
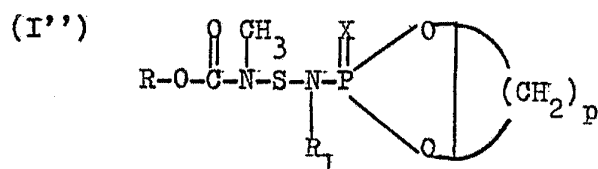
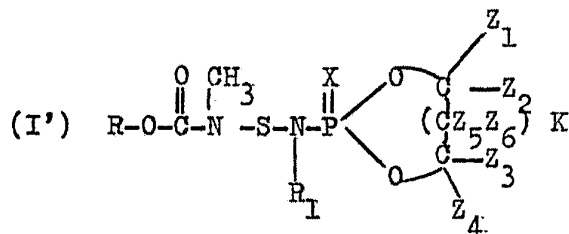
Naturalmente, se apreciará que pueden variar ampliamente las
condiciones encontradas cuando se aplica el método y las fór-
15 mulas de esta invención a la práctica real. Incluidas entre -
las variables que pueden encontrarse están el grado de infesta-
ción por los animales invertebrados nocivos, la peste particu-
lar a ser controlada, el sitio particular a ser tratado, el -
20 tipo de plantas, las condiciones ambientales que prevalecen,
tal como temperatura, humedad relativa, caída de lluvia, ro-
cios, etc.

La presente patente de invención recaerá sobre las siguientes
25 reivindicaciones.

30

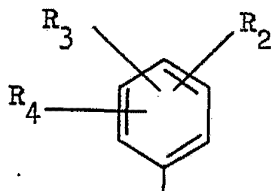
REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar N-[(fosfinil)amino]tio- y N-[(fosfotioil)amino]tio- metilcarbamatos, representados por las fórmulas esquemáticas



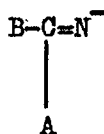
en que R está seleccionado del grupo consistente en:

a.)



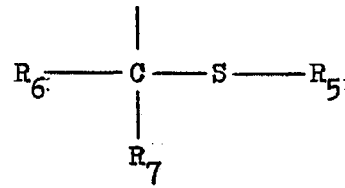
1 en que R_2 , R_3 y R_4 son iguales o diferentes y están seleccionados del grupo consistente en hidrógeno, alquilo inferior, de uno a cinco átomos de carbono, inclusive, halógeno, alcoxi inferior, de uno a cinco átomos de carbono, inclusive, alquiltio inferior, de uno a cinco átomos de carbono, inclusive, dialquilamino, siendo cada alquilo igual o diferente y teniendo de uno a tres átomos de carbono, inclusive y $N=CHN(CH_3)_2$;

5 b.)



10
15 en que A y B son iguales o diferentes y están seleccionados del grupo consistente en alquilo inferior, de uno a cinco átomos de carbono, inclusive, alquiltio inferior, de uno a cinco átomos de carbono, inclusive, feniltio, en que fenilo está insustituido o sustituido con uno a tres sustituyentes, iguales o diferentes, seleccionados del grupo consistente en halógeno y alquilo inferior de uno a cuatro átomos de carbono, inclusive, alquiltio monociano-sustituido, de uno a cinco átomos de carbono, inclusive, ciano, alcoxi, teniendo de uno a cinco átomos de carbono inclusive, fenilo e hidrógeno, bajo la condición de que cuando A es hidrógeno, B tiene la fórmula

1

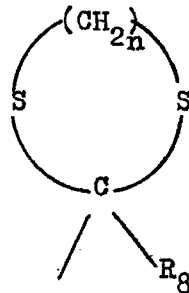


5

en que R_5 se selecciona del grupo consistente en alquilo, de uno a tres átomos de carbono, inclusive, y fenilo; R_6 es alquilo de uno a tres átomos de carbono, inclusive; R_7 se selecciona del grupo consistente en alquilo, de uno a tres átomos de carbono, inclusive y SR_8 , en que R_8 es alquilo y es el mismo grupo alquilo que R_5 y, tomando R_5 y R_8 junto con los átomos, a los que están enlazados, forman un ditio heterocíclico de la fórmula

10

15

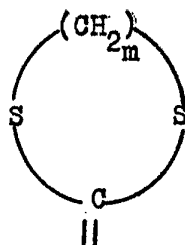


20

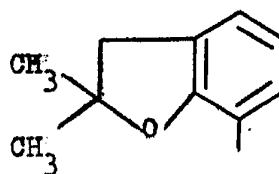
en que n es 2 ó 3, y la porción de alquileno del anillo está insustituida o sustituida con uno o dos grupo metilo; A y B, tomados conjuntamente con el átomo de carbono, al que están enlazados, forman un ditio heterocíclico de la fórmula

25

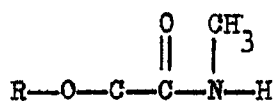
30



en que m es 2 ó 3, y la porción de alquileo del anillo está insustituida o sustituida con uno o dos grupos metilo; y
c.)

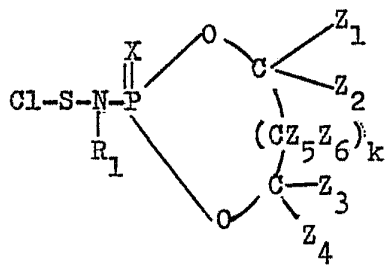


R_1 está seleccionado del grupo consistente en alquilo inferior, fenilo, fenilo sustituido, alquilo feninferior, y cicloalquilo; X es oxígeno o azufre; y Z_1 hasta Z_6 son iguales o diferentes y están seleccionados del grupo consistente en hidrógeno, metilo y etilo; y K es cero o uno; y P es tres o cuatro y R_a está seleccionado del grupo consistente en hidrógeno, alquilo inferior, alcoxi inferior, y halógeno, caracterizado porque comprende la operación de hacer reaccionar un compuesto teniendo la fórmula



con un compuesto teniendo la fórmula

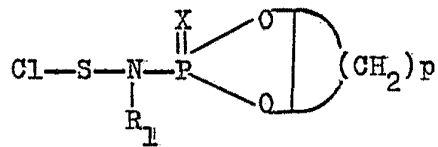
1



5

cuando se desee un compuesto de la fórmula I', con un compuesto teniendo la fórmula

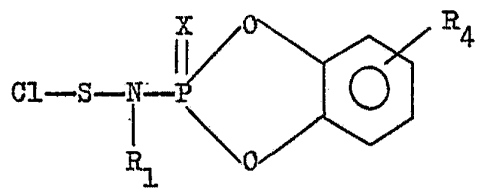
10



15

cuando se desee un compuesto de la fórmula I'', y con un compuesto teniendo la fórmula

20



25

cuando se desee un compuesto de la fórmula I''', en que R₁, R₂, k, p, X y Z₁ hasta Z₆ son los mismos que arriba.

2.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, ca-

30

1 racterizado porque el compuesto preparado se selecciona
del grupo constituido de
N-[[[[(5,5-dimetil-2-tioxo-1,3,2-dioxafosforinan-2-
il)isopropilamino tio metilamino carbonil oxi etanimido-
5 tioato de metilo, N- [[[[(5,5-dimetil-2-tioxi-1,3,2-
dioxafosforinan-2-il)t-butilamino]tio]metilamino]carbo-
nil]oxi] etanimidotioato de metilo, N-[[[[[isopro-
pil(5,5-dietil-2-tioxo-1,3,2-fosfori-nan-2-il)amino]tio]]
10 metilamino]carbonil]oxi]etanimidotioato de metilo, N-
[[[[[etil(5,5-dimetil-2-tioxo-1,3,2-dioxafosforinan-2-
il)amino]tio]metilamino]carbonil]oxi]etanimidotioato
de metilo, N-[[[[[isopropil(2-tioxo-1,3,2-fosfolan-2-
15 il)amino]tio]metil-amino]carbonil]oxi]etanimidotioa-
to de metilo.
N- [[[[[isopropil (2-tioxo-1,3,2-dioxafosforinan-2-
il)amino]tio] metilamino]carbonil]oxi]etanimidotioa-
to de metilo, N-[[[[[isopropil(4,4,6-trimetil-2-tio-
20 xo-1,3,2-dioxafosforinan-2-il)amino]tio]metilamino-]car-
bonil]oxi]etanimidotioato de metilo,
N-[[[[[[ciclohexil(5,5-dietil-2-tioxo-1,3,2-dioxafos-
25 forinan 2-il)amino]tio]metilamino]-carbonil]oxi]etanimi-
dotioato de metilo,
N-[[[[[[ciclohexil(5,5-dimetil-2-tioxo-1,3,2-dioxados-
forinan 2-il)amino]tio]metilamino]-carbonil]oxi]etanimido-
30 ticato de metilo y

1 N-[[[[[[[metil(2-tioxo-3,2-dioxafosforinan-2-il)amino]tio]metilamino]carbonil]oxi]etanimidotioato de metilo].

3'.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto preparado es N-[[[[[[[ciclohexil)5,5-dimetil-2-tioxo-1,3,2-dioxafosforinan-2-il)amino]tio]metilamino]carbonil]oxi]etanimidotioato de metilo].

4'.- Procedimiento para preparar N-[[[fosfinil)amino]tio- y N-[[[fosfinitioil)amino]tio- metilcarbamatos.

5
10 Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva y consta de 55 hojas de texto, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras].

Madrid, a 2 de Febrero 1979].

CARLOS ROEB

~~S. P.~~

Fco. Alfonso Sanchez

15

20

25

30