



ESPAÑA

⑩ ES	⑪ ⑫	NUMERO	⑩ A1
		488529	
⑫	⑬	FECHA DE PRESENTACION	
		13 FEB. 1980	

PATENTE DE INVENCION

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

⑭ PRIORIDADES:	⑮ FECHA	⑯ PAIS
⑰ NUMERO		
P 29 05 687.9	14 de febrero de 1.979	Rep. Federal Alemana

⑲ FECHA DE PUBLICIDAD	⑳ CLASIFICACION INTERNACIONAL	㉑ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07D 273/04; A01N 9/12	

㉒ TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DERIVADOS DE OXADIAZINA, DE EFECTO PESTICIDA.

㉓ SOLICITANTE (S)

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Leverkusan-Bayerwerk, República Federal Alemana.

㉔ INVENTOR (ES)

Dr. Wilhelm Sirrenberg., Dr. Erich Klauke., Dr. Ingeborg Hammann.,
Dr. Ingomar Krehan., Dr. Wilhelm Stendel.

㉕ TITULAR (ES)

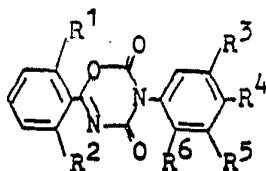
㉖ REPRESENTANTE

D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

La invención se refiere a nuevos derivados de oxadiazina, a un procedimiento para su obtención y a su empleo como medio para combatir las plagas, especialmente como insecticida.

5 Yá es conocido que determinados derivados de oxadiazina, tales como, por ejemplo, la 3-(3-clorofenil)-6-(2,6-difluorofenil)-3,4-dihidro-2H-1,3,5-oxadiazin-2,4-diona tienen eficacia insecticida (véase publicación alemana DT-OS 2 732 115). El efecto de éstos compuestos, sin embargo, especialmente en concentraciones de sustancia activa y cantidades de aplicación bajas no
10 resulta siempre totalmente satisfactorio.

Se han descubierto ahora nuevos derivados de oxadiazina de fórmula I



(I)

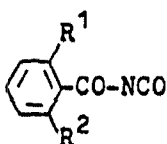
donde

- 15 R¹ significa halógeno ó alquilo,
 R² significa hidrógeno ó halógeno,
 R³, R⁵ y R⁶ son iguales ó diferentes y significan hidrógeno, halógeno, alquilo ó halogenoalquilo,
 R⁴ significa halógenoalquilo, halogenoalcoxi, halogenoalquilitio, terc.-alquilo ó junto con R³ representan dioxahalogeno-
- 20

alcanidilo y, en el caso de que como mínimo uno de los restos R^3 , R^5 ó R^6 signifique halógenoalquilo, también hidrógeno ó halógeno, así como, en el caso de que R^1 signifique cloro y simultaneamente R^2 signifique fluor, también halógeno ó alcoxi.

5

Los derivados de oxadiazina de fórmula (I) se obtiene si benzoilisocyanatos sustituidos de fórmula (II)



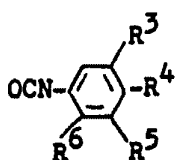
(II),

donde

10

R^1 y R^2 tienen el significado arriba indicado,

se hacen reaccionar con fenilisocyanatos sustituidos de fórmula (III)



(III),

donde

15

R^3 , R^4 , R^5 y R^6 tienen el significado arriba indicado,

en caso dado empleando diluyentes inertes.

Sorprendentemente muestran los nuevos derivados de oxadiazina de fórmula (I) una eficacia considerablemente superior

como agente para combatir las pestes, especialmente por un efecto insecticida mayor que los compuestos conocidos por el actual estado de la técnica de constitución similar e igual clase de actividad.

5 Objeto de la invención son, preferentemente, los derivados de oxadiazina de fórmula (I), donde

R^1 significa fluor, cloro, bromo, iodo, metilo ó etilo,

R^2 significa hidrógeno, fluor, cloro, bromo ó iodo,

R^3 , R^5 y R^6 son iguales ó diferentes y significan hidrógeno, cloro, metilo ó trifluormetilo,

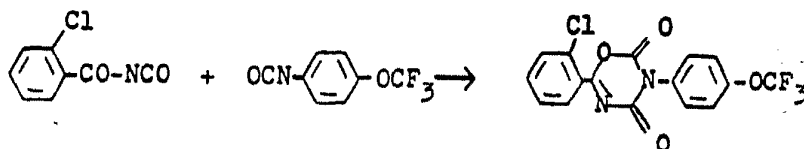
10 R^4 significa terc.-butilo, terc.-pentilo, difluormetilo, trifluormetilo, clorodifluormetilo, difluormetoxi, trifluormetoxi, clorodifluormetoxi, 1,1,2,2-tetrafluoretoxi, 2-cloro-1,1,2-trifluoretoxi, trifluormetiltio, clorodifluormetiltio, ó junto con R^3 representa 2,2,4,4-tetrafluor-1,3-dioxabutan-1,4-diilo, 2,2,3-trifluor-1,4-dioxabutan-1,4-diilo, 2-cloro-2,3,3-trifluor-1,4-dioxabutan-1,4-diilo, 2,2-difluor-1,4-dioxa-butan-1,4-diilo ó 2,2-difluor-1,3-dioxapropan-1,3-diilo y, en el caso de que como mínimo uno de los restos R^3 , R^5 ó

15 R^6 signifiquen trifluormetilo, también por hidrógeno ó cloro, así como, en el caso de que R^1 signifique cloro y simultáneamente R^2 signifique fluor, también por cloro, metoxi, etoxi, propoxi ó butoxi.

Empleando como productos de partida, por ejemplo,

25 2-clorobenzoilisocianato y 4-trifluormetoxifenilisocianato, se puede

representar el desarrollo de la reacción de éstos compuestos mediante el siguiente esquema de fórmulas:



5 Los productos de partida a emplear están definidos por las fórmulas (II) y (III). Preferentemente representan aquí R^1 hasta R^6 aquellos restos que en la definición de los restos R^1 hasta R^6 en la fórmula (I) se mencionaron como preferentes.

10 Los benzoilisocianatos de fórmula (II) a emplear como productos de partida son conocidos ó se pueden obtener según procedimientos conocidos. Se obtienen, por ejemplo, por reacción de benzoamidas sustituidas con cloruro oxalílico a temperaturas entre -20°C y $+100^{\circ}\text{C}$, en caso dado empleando un diluyente, tal como, por ejemplo, 1,2-dicloroetano (véase publicación alemana DE-OS 2 732 115).
 15 Como ejemplos de los benzoilisocianatos de fórmula (II) sean mencionados:

2-fluor-, 2-cloro-, 2-bromo- y 2-iodo-benzoilisocianato así como 2,6-difluor-, 2,6-dicloro- y 2-cloro-6-fluorbenzoilisocianato.

20 Los fenilisocianatos sustituidos de fórmula (III), a emplear como ulteriores productos de partida, son asimismo conocidos ó obtenibles según procedimientos conocidos (véase, por ejem-

plo, J. Org. Chem. 29 (1964), 1-11; publicaciones alemanas DE-OS 2 601 780 y 2 637 947). Como ejemplos de los fenilisocianatos sustituidos de fórmula (III) sean mencionados:

2-cloro-, 3-cloro- y 4-cloro-fenilisocianato, 3,4-dicloro-, 2,4-
5 dicloro-, 3,5-dicloro- y 2-metil-4-clorofenilisocianato, 4-terc.-
butil- y 4-terc.-pentilfenilisocianato, 4-metoxi-, 4-etoxi-, 4-
propoxi- y 4-butoxi-fenilisocianato, 3-difluormetil- y 4-difluor-
metil-fenilisocianato, 3-trifluormetil- y 4-trifluormetil-feniliso-
cianato, 3-clorodifluormetil- y 4-clorodifluormetil-fenilisocianato,
10 3,5-bis-trifluormetil-fenilisocianato, 3-cloro-4-trifluormetil-,
2-cloro-4-trifluormetil-, 4-cloro-2-trifluormetil-, 2-cloro-5-
trifluormetil-, 2-cloro-4-clorodifluormetil- y 3-cloro-4-clorodi-
fluormetil-fenilisocianato, 4-difluormetoxi- y 3-cloro-4-difluor-
metoxi-fenilisocianato, 4-trifluormetoxi- y 3-cloro-4-trifluormetoxi-
15 fenilisocianato, 4-clorodifluormetoxi- y 3-cloro-4-clorodifluor-
metoxi-fenilisocianato, 4-(1,1,2,2-tetrafluoretoxi)- y 4-(2-cloro-
1,1,2-trifluoretoxi)-fenilisocianato, 4-trifluormetiltio-, 4-clorodi-
fluormetiltio-, 3-cloro-4-trifluormetiltio- y 3-cloro-4-clorodi-
fluormetiltio-fenilisocianato, así como 6-isocianato-2,2,4,4-te-
20 trafluor-benzo-1,3-dioxina.

El procedimiento para la obtención de los nuevos
derivados de oxadiazina se realiza en caso dado empleando diluyen-
tes inertes. Como tales entran prácticamente en consideración todos
los disolventes orgánicos inertes. Entre éstos se encuentran espe-
25 cialmente los hidrocarburos alifáticos y aromáticos, en caso dado

clorados, tales como bencina, benceno, tolueno, xileno, cloruro metilénico, cloroformo, tetraclorocarbono, clorobenceno y/ó diclorobenceno, los éteres, tales como dietil- y dibutiléter, tetrahidrofurano y dioxano, las cetonas, tales como acetona, metiletil-,
5 metilisopropil- y metilisobutilcetona, así como los nitrilos, tales como acetonitrilo y propionitrilo. El empleo de diluyentes sin embargo por lo general no es necesario.

La temperatura de reacción pueden variar dentro de un amplio margen. Por lo general se trabaja entre 20 y 200°C, preferentemente a 50 hasta 150°C. El procedimiento de la presente invención se realiza por lo general a presión normal.
10

Para la realización del procedimiento de la presente invención se emplean los productos de partida generalmente en cantidades equimolares. Un exceso de uno ú otro componente de reacción no aporta ventajas esenciales. Los componentes se mezclan,
15 en caso dado, en un diluyente adecuado y se agitan durante varias horas a la temperatura necesaria. Después de enfriar se frotran los productos que se obtienen en forma sólida con un diluyente apolar, tal como, por ejemplo, ciclohexano, y se separa por filtración. Para su caracterización sirve el punto de fusión.
20

Los nuevos derivados de oxadiazina se caracterizan por una excelente eficacia para combatir las pestes, especialmente también por eficacia insecticida. Actuan contra los insectos perjudiciales de las plantas, contra las pestes de la higiene y los
25 alimentos y contra los ectoparásitos. Algunos de los nuevos compues-

tos tienen también eficacia fungicida. Por ésta razón se pueden emplear los compuestos de la presente invención con éxito para la protección de las plantas, en el sector de la higiene y en la protección de los alimentos, así como en el sector veterinario como agente para combatir las pestes.

5

Las sustancias activas son adecuadas, con buena compatibilidad por las plantas y favorable toxicidad para los seres de sangre caliente, para combatir las pestes animales, especialmente los insectos, acáridos y nematodos, que se presentan en la agricultura, en los bosques, en la protección de los productos almacenados y de materiales, así como en el sector de la higiene. Son activos contra las especies de sensibilidad normal y resistentes, así como contra todos ó algunos de los estados de desarrollo.

10

Las pestes arriba mencionadas comprenden:

15

De la clase de los isópodos, por ejemplo, *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.

De la clase de los diplópodos, por ejemplo, *Blaniulus guttulatus*.

De la clase de los quilópodos, por ejemplo, *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*

20

De la clase de los sínfilos, por ejemplo, *Scutigera immaculata*.

De la clase de los tisánuros, por ejemplo, *Lepisma saccharina*.

De la clase de los colémbolos, por ejemplo, *Onychiurus armatus*.

De la clase de los ortópteros, por ejemplo, *Blatta orientalis*,

Periplaneta americana, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*,

25

Acheta domesticus, *Gryllotalpa spp.*, *Locusta migratoria migrato-*

- rioides, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*.
- De la clase de los dermápteros; por ejemplo, *Forficula auricularia*.
- De la clase de los isópteros, por ejemplo, *Reticulitermes* spp..
- De la clase de los anópluros, por ejemplo, *Phylloxera vastatrix*,
- 5 *Pemphigus* spp., *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp.,
Linognathus spp..
- De la clase de los malófagos, por ejemplo, *Trichodectes* spp.,
Damalinea spp..
- De la clase de los tisanópteros, por ejemplo, *Hercinothrips ferno-*
10 *ralis*, *Thrips tabaci*.
- De la clase de los heterópteros, por ejemplo, *Eurygaster* spp.,
Dysdercus intermedius, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius*
prolixus, *Triatoma* spp..
- De la clase de los homópteros, por ejemplo, *Aleurodes brassicae*,
- 15 *Senisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*,
Brevicoryne brassicae, *Cryptomyzus ribis*, *Doralis fabae*, *Doralis*
pomi, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*
Myzus spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp.,
Euscelis bilobatus, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*,
- 20 *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*,
Aonidiella aurantii, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus* spp., *Psylla*
spp..
- De la clase de los lepidópteros, por ejemplo, *Pectinophora*
gossypiella, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis*
25 *blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*,

- Malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoea, Lymantria spp.,
Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis citrella, Agrotis spp.,
Euxoa spp., Feltia spp., Earias insulana, Heliothis spp., Laphygma
exigua, Mamestra brassicae, Panolis flammea, Prodenia litura,
5 Spodoptera spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris spp.,
Chilo spp., Pyrausta nubilasis, Ephestia kuehniella, Galleria
mellonella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fu-
miferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana.
De la clase de los coleópteros, por ejemplo, Anobium punctatum,
10 Rhizophorthera dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides
obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decem-
lineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chry-
socephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus
surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus
15 Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica,
Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp.,
Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus,
Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes
spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solsti-
20 tialis, Costelytra zealandica.
De la clase de los himenópteros, por ejemplo, Dirpion spp.,
Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp..
De la clase de los dípteros, por ejemplo, Aedes spp., Anopheles spp.,
Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp.,
25 Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra

spp., *Gastrophilus* spp., *Hyppobosca* spp., *Stomoxys* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Bibio hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia* spp., *Pegomyia hyoscyami*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*.

5 De la clase de los sifonápteros, por ejemplo, *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus* spp..

De la clase de los arácnidos, por ejemplo, *Scorpio maurus*, *Latrodectus mactans*.

10 De la clase de los acáridos, por ejemplo, *Acarus siro*, *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptura oleivora*, *Boophilus* spp., *Rhipicephalus* spp., *Amblyomma* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Sarcoptes* spp., *Tarsonemus* spp., *Bryobia praetiosa*, *Panonychus* spp., *Tetranychus* spp..

15 A los nematodos parasitarios de las plantas pertenecen *Fratylenchus* spp., *Radopholus similis*, *Ditylenchus dipsaci*, *Tylenchulus semipenetrans*, *Heterodera* spp., *Meloidogyne* spp., *Aphelenchoides* spp., *Longidorus* spp., *Xiphinema* spp., *Trichodorus* spp.

20 Las sustancias activas se pueden transformar en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, polvos pulverizables, suspensiones, polvos, medios de espolvoreo, espumas, pastas, polvos solubles, granulados, aerosoles, concentrados de suspensión-emulsión, polvos para las semillas, materiales
25 naturales y sintéticos impregnados con la sustancia activa, es-

capsulamientos finísimos en materiales polímeros y en masas de revestimiento para semillas, además, en las formulaciones con productos combustibles, tales como cartuchos, cajas y espirales fumigantes, así como formulaciones de nebulación de volumen ultrabajo en frío y en caliente.

5

Estas formulaciones se preparan en forma conocida, por ejemplo, mediante mezcla de las sustancias activas con materiales de carga, esto es, con disolventes líquidos, gases licuados bajo presión y/o excipientes sólidos, en caso dado, empleando agentes tensioactivos, esto es, emulsionantes y/o dispersantes y/o agentes espumantes. En el caso de emplear agua como material de carga se pueden emplear, por ejemplo, también disolventes orgánicos como agentes disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos entran esencialmente en consideración: Los aromatos,

10

tales como xileno, tolueno, benceno ó alquilnaftalenos, los aromatos clorados y los hidrocarburos alifáticos clorados, tales como los clorobencenos, cloroetilenos ó cloruro metilénico, Los hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano, ó las parafinas, por ejemplo, las fracciones de petróleo crudo, los alcoholes, tales como butanol ó glicol, así como sus éteres y ésteres, las cetonas, tales como la acetona, metilatilcetona, metilisobutilcetona ó ciclohexanona, los disolventes fuerte polares, tales como dimetilformamida y sulfóxido dimetilico, así como el agua; bajo agentes de carga ó excipientes gaseosos licuados se entienden aquellos líquidos que, a temperatura normal y bajo presión normal, son ga-

15

20

25

seoscs, por ejemplo, gases de propulsión de aerosol, tales como hidrocarburos halogenados, así como butano, propano, nitrógeno y dióxido de carbono; como excipientes sólidos: Los minerales naturales molturados, tales como caolinas, arcillas, talco, creta, cuarzo, atapulgita, montmorillonita ó tierra de diatoméas ó minerales sintéticos molturados, tales como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos; como excipientes sólidos para granulados: Minerales naturales rotos y fraccionados, tales como calcita, mármol, piedra pomez, saponita, dolomita, así como granulados sintéticos de harinas inorgánicas y orgánicas, así como granulados de materiales orgánicos, tales como serrines, cáscaras de nuez de coco, panochas de maiz y tallos de tabaco; como agentes de emulsión y/ó generadores de espuma: Los emulsio- nantes no iónicos y aniónicos, tales como ésteres polioxietilénicos de ácido graso, éteres polioxietilénicos de alcohol graso, por ejemplo, alquilaril-poliglicoléter, alquilsulfonatos, arilsulfo- natos, así como los hidrolizados de albúmina; como agentes de dis- persión: Por ejemplo, lignina, lixiviaciones sulfúricas y celulosa metilica.

En las formulaciones se pueden emplear adhesivos, tales como celulosa carboximetilica, polimeros naturales y sintéticos pulverulentos, granulados ó en forma de latex, tales como goma arábica, alcohol polivinílico, acetato de polivinilo.

Se pueden emplear colorantes, tales como pigmentos inorgánicos, por ejemplo, óxido de hierro, óxido de titanio, azul

ferrocianico y colorantes orgánicos, tales como colorantes de alizarina, azo-metal-ftalocianinicos y nutrientes en huellas, tales como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y zinc.

5

Las formulaciones contienen por lo general entre un 0,1 y 95 % en peso de sustancia activa, preferentemente entre un 0,5 y 90 %.

10

La aplicación de las sustancias activas, según la presente invención se efectua en forma de sus formulaciones comerciales y/o en las formas de aplicación preparadas de éstas formulaciones.

15

El contenido en sustancia activa de las formas de aplicación preparadas de las formulaciones comerciales pueden variar dentro de un amplio margen. La concentración de sustancia activa en las formas de aplicación se pueden encontrar en un 0,0000001 hasta 100 % en peso de sustancia activa, preferentemente entre un 0,01 y 10 % en peso.

La aplicación se realiza en la forma usual adaptada a las formas de aplicación.

20

Al ser empleadas contra las pestes de la higiene y de los alimentos se caracterizan las sustancias activas por un excelente efecto residual sobre madera y arcilla así como su buena estabilidad alcalina sobre bases encaladas.

Las sustancias activas según la presente invención son también adecuadas para combatir los ecto- y endoparásitos en el terreno veterinario.

5 La aplicación de las sustancias activas según la presente invención se realiza en el sector veterinario en forma conocida, tal como, por ejemplo, por aplicación oral en forma de, por ejemplo, tabletas, cápsulas, bebidas, granulados, por aplicación dermal en forma de, por ejemplo, inmersión (Dipping), pulverización (Spraying), riego (pour-on and spot-on) y espolvoreado, así como
10 por aplicación parenteral en forma, por ejemplo, de inyección.

Ejemplo A

Ensayo con *Plutella*

Disolvente: 3 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter

5 Para la obtención de un preparado de sustancia...
activa adecuado se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa con
la cantidad indicada de disolvente, se agrega la cantidad señalda
de emulsionante y el concentrado se diluye con agua a la concéntra-
ción deseada.

10 Hojas de repollo (*Brassica oleracea*), se tratan
por inmersión en el preparado de sustancia activa de la concentra-
ción deseada y se infestan con orugas de *Plutella maculipennis*
mientras las hojas están aún húmedas.

15 Después del tiempo deseado se determina el grado
de muertes en porcientos. Aquí significa 100 % que se mataron
todas las orugas; 0 % significa que no se mató ninguna oruga.

En éste ensayo muestran, por ejemplo, los siguientes
compuestos de los ejemplos de obtención una eficacia superior en
comparación con el actual estado de la técnica:

20 1, 2, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 24, 37, 38, 39, 41, 44, 45 y 46.

Ejemplo B

Ensayo con Laphygma

Disolvente: 3 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter

5 Para la obtención de un preparado de sustancia activa adecuado, se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente, se agrega la cantidad señalada de emulsionante y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

10 Hojas de repollo (Brassica oleracea), se tratan por inmersión en el preparado de sustancia activa de la concentración deseada y se infestan con orugas Laphygma frugiperda mientras las hojas están aún húmedas.

15 Después del tiempo deseado se determina el grado de muertes en porcentos. Aquí significa 100 % que se mataron todas las orugas; 0 % significa que no se mató ninguna oruga.

En éste ensayo muestran, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de obtención una eficacia superior en comparación con el actual estado de la técnica: 15.

**POOR
QUALITY**

Ejemplo C

Ensayo con larvas de mosquitos

Animales de ensayo: Aedes aegypti, 4 larvas

Disolvente: 99 partes en peso de acetona

5 Emulsionante: 1 parte en peso de bencilhidroxidifeniléter

Para la obtención de un preparado de sustancia activa conveniente se disuelven 2 partes en peso de sustancia activa en 1000 partes en volumen de disolvente, que contiene el emulsio-
nante en la cantidad arriba señalada. La solución así obtenida se
10 diluye con agua a la concentración más reducida deseada.

El preparado de sustancia activa acuoso con la con-
centración deseada se llena en vasos y a continuación se introducen
unas 25 larvas de mosquito en cada vaso.

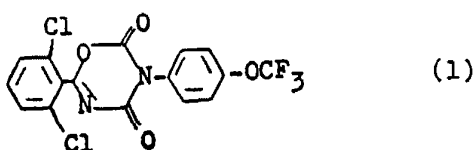
Después de 24 horas se determina el grado de muertes
15 en %. Aquí significa 100 % que se mataron todas las larvas; 0 %
significa que no se mató absolutamente ninguna larva.

En éste ensayo muestran, por ejemplo, los siguientes
compuestos de los ejemplos de obtención una eficacia superior en
comparación con el actual estado de la técnica:

20 .37, 38. y 46.

Ejemplos de obtención

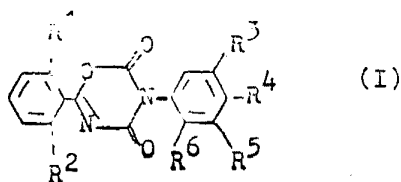
Ejemplo 1



5 Bajo exclusión de humedad se calientan 6,48 g (0,03 moles) de 2,6-diclorobenzoylisocianato y 6,09 g (0,03 moles) de 4-trifluormetoxifenilisocianato durante 16 horas a 100 - 110°C. Después de enfriar se frota el producto de reacción que se obtiene como masa cristalina compacta cuidadosamente con ciclohexano. se separa por succión, se lava una vez con ciclohexano y a continuación con éter de petróleo y después se seca. Se obtienen 12,2 g (97 % de la teoría) del compuesto cristalino con un punto de fusión de 208°C.

10

Conforme al ejemplo 1 se obtienen los siguientes compuestos de la fórmula general (I)



15 (Los rendimientos no han sido optimados).

Ejem- plo Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Rendimiento (% de la teo- ría)	Punto de fu- sión (°C)	
	2	Cl	Cl	H	SCF ₃	H	H	77,6	200
	3	Cl	Cl	-CF ₂ -O-CF ₂ -O-		H	H	26,8	186
	4	Cl	Cl	H	OCF ₂ CHF ₂	H	H	100	210
5	5	Cl	Cl	H	CHF ₂	H	H	75,5	213
	6	Cl	Cl	Cl	SCF ₃	H	H	95,5	186
	7	Cl	Cl	Cl	SCF ₂ Cl	H	H	77	172
	8	Cl	Cl	Cl	CF ₂ Cl	H	H	84,5	208
	9	Cl	Cl	Cl	OCF ₃	H	H	26,5	180
10	10	Cl	Cl	CF ₃	H	H	H	50,5	177
	11	Cl	Cl	Cl	OCF ₂ Cl	H	H	91,5	173
	12	Cl	Cl	H	CF ₂ Cl	H	H	89,5	214
	13	Cl	Cl	H	OCF ₂ Cl	H	H	92,5	198
	14	Cl	Cl	CF ₃	H	CF ₃	H	96,5	203
15	15	Cl	H	H	OCF ₃	H	H	92,5	205
	16	Cl	H	H	SCF ₃	H	H	80	196

**POOR
QUALITY**

Ejem- plo Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Rendi- miento (% de la teoría)	Punto de fu- sión (°C)	
	17	Cl	H	-CF ₂ -O-CF ₂ -O-	H	H	69,5	197	
	18	Cl	H	Cl	OCHF ₂	H	H	51	172
	19	Cl	H	H	OCF ₂ -CHF ₂	H	H	86,5	203
5	20	Cl	H	H	CHF ₂	H	H	78	200
	21	Cl	H	Cl	SCF ₃	H	H	37,9	153
	22	Cl	H	Cl	SCF ₂ Cl	H	H	57,5	153
	23	Cl	H	Cl	CF ₂ Cl	H	H	26,5	184
	24	Cl	H	Cl	OCF ₃	H	H	72,5	167
10	25	Cl	H	Cl	OCF ₂ Cl	H	H	71	155
	26	Cl	H	H	CF ₂ Cl	H	H	83	215
	27	Cl	H	H	OCHF ₂	H	H	91	195
	28	Cl	H	H	OCF ₂ Cl	H	H	83,5	198
	29	Cl	H	H	SCF ₂ Cl	H	H	78	187
15	30	Cl	H	CF ₃	H	CF ₃	H	50	188
	31	Cl	H	CF ₃	H	H	Cl	28,5	179

Ejem- plo Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Rendimiento (% de la teo- ría)	Punto de fu- sión (°C)	
	32	Cl	H	H	Cl	H	CF ₃	33	166
	33	Cl	H	H	CF ₃	H	H	81,5	213
	34	Cl	H	Cl	CF ₃	H	H	76,5	194
5	35	Cl	H	H	CF ₃	H	Cl	31	174
	36	Cl	H	H	CF ₂ Cl	H	Cl	28,5	163
	37	Cl	F	H	OCF ₃	H	H	63	199
	38	Cl	F	H	SCF ₃	H	H	60,5	189
	39	Cl	F	-CF ₂ -O-CF ₂ -O-		H	H	35,5	164
10	40	Cl	F	Cl	OCHF ₂	H	H	34,5	173
	41	Cl	F	H	OCF ₂ -CHF ₂	H	H	85,5	216
	42	Cl	F	H	CHF ₂	H	H	100	212
	43	Cl	F	Cl	SCF ₃	H	H	17,5	162
	44	Cl	F	Cl	SCF ₂ Cl	H	H	23	141
15	45	Cl	F	Cl	CF ₂ Cl	H	H	44,5	193
	46	Cl	F	Cl	OCF ₃	H	H	26	175

Ejem- plo Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Rendi- miento (% de la teo- ría)	Punto de fu- sión (°C)	
	47	Cl	F	H	Cl	H	H	52	191
	48	Cl	F	Cl	Cl	H	H	51,5	177
	49	Cl	F	H	OCH ₃	H	H	66,5	172
5	50	Cl	F	H	C(CH ₃) ₃	H	H	36,5	163
	51	Cl	F	CF ₃	H	H	H	25,5	134
	52	Cl	F	Cl	OCF ₂ Cl	H	H	55	173
	53	Cl	F	H	CF ₂ Cl	H	H	57	217
	54	Cl	F	H	OCHF ₂	H	H	73	182
10	55	Cl	F	H	OCF ₂ Cl	H	H	87,5	202
	56	Cl	F	H	SCF ₂ Cl	H	H	42,5	186
	57	Cl	F	CF ₃	H	CF ₃	H	30,5	191
	58	Cl	F	H	Cl	H	CH ₃	31	179
	59	Cl	F	H	CF ₃	H	H	63	221
15	60	Cl	F	Cl	CF ₃	H	H	51,5	202
	61	Cl	F	H	CF ₃	H	Cl	21	185

Ejem- plo Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Rendi- miento (% de la teo- ría)	Punto de fu- sión (°C)	
	62	Cl	F	H	CF ₂ Cl	H	Cl	18	196
	63	F	F	H	OCF ₃	H	H	67	194
	64	F	F	H	SCF ₃	H	H	64,5	190
5	65	F	F		-CF ₂ -O-CF ₂ -O-	H	H	75	178
	66	F	F	H	OCF ₂ -CHF ₂	H	H	82	201
	67	F	F	H	CHF ₂	H	H	68	203
	68	F	F	Cl	SCF ₃	H	H	52,5	171
	69	F	F	Cl	SCF ₂ Cl	H	H	50,5	160
10	70	F	F	Cl	OCF ₃	H	H	76	190
	71	F	F	CF ₃	H	H	H	58	146
	72	F	F	Cl	OCF ₂ Cl	H	H	80	180
	73	F	F	H	CF ₂ Cl	H	H	76	212
	74	F	F	H	OCF ₂	H	H	92	205
15	75	F	F	H	OCF ₂ Cl	H	H	77	184
	76	F	F	H	SCF ₂ Cl	H	H	67,5	182

**POOR
QUALITY**

Ejem- plo Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Rendi- miento (% de la teo- ría)	Punto de fu- sión (°C)
	77	F	F	CF ₃	H	CF ₃ H	45,5	175
	78	F	F	CF ₃	H	H Cl	59,5	185
	79	F	F	H	Cl	H CF ₃	35	166
5	80	F	F	H	CF ₃	H H	64,5	230 (descomp.)
	81	F	F	Cl	CF ₃	H H	53	204
	82	F	F	H	CF ₃	H Cl	22	181
	83	F	F	H	CF ₂ Cl	H Cl	22,5	184
	84	Br	H	H	OCF ₃	H H	83	194
10	85	Br	H	H	SCF ₃	H H	94	194
	86	Br	H	-CF ₂ -O-CF ₂ -O-	H	H	86	192
	87	Br	H	H	OCF ₂ CHF ₂	H H	92	195
	88	Br	H	H	CHP ₂	H H	91	198
	89	Br	H	Cl	SCF ₃	H H	62,5	161
15	90	Br	H	Cl	SCF ₂ Cl	H H	62	146
	91	Br	H	Cl	OCF ₃	H H	85	161

Ejem- plo Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Rendi- miento (% de la teo- ría)	Punto de fu- sión (°C)	
	92	Br	H	CF ₃	H	H	85	162	
	93	Br	H	Cl	OCF ₂ Cl	H	H	68,5	172
	94	Br	H	H	CF ₂ Cl	H	H	73,5	214
5	95	Br	H	H	OCHF ₂	H	H	75	186
	96	Br	H	H	OCF ₂ Cl	H	H	75	195
	97	Br	H	H	SCF ₂ Cl	H	H	66	181
	98	Br	H	CF ₃	H	H	Cl	36,5	185
	99	Br	H	H	CF ₃	H	H	71	211
10	100	Br	H	Cl	CF ₃	H	H	65,5	192
	101	Br	H	H	CF ₃	H	Cl	24,5	184
	102	Br	H	H	CF ₂ Cl	H	Cl	29	178
	103	I	H	H	OCF ₃	H	H	95	174
	104	I	H	H	SCF ₃	H	H	88,5	177
15	105	I	H	-CF ₂ -O-CF ₂ -O-	H	H	91	184	
	106	I	H	H	OCF ₂ -CHF ₂	H	H	82,5	187

Ejem- plo Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Rendimiento (% de la teo- ría)	Punto de fu- sión (°C)	
	107	I	H	H	CHF ₂	H	H	61	189
	108	I	H	Cl	SCF ₃	H	H	80,5	189
	109	I	H	Cl	SCF ₂ Cl	H	H	87	168
5	110	I	H	Cl	CF ₂ Cl	H	H	91,5	186
	111	I	H	Cl	OCF ₃	H	H	85	189
	112	I	H	CF ₃	H	H	H	91,5	170
	113	I	H	Cl	OCF ₂ Cl	H	H	77,5	173
	114	I	H	H	CF ₂ Cl	H	H	69	202
10	115	I	H	H	OCHF ₂	H	H	81,5	152
	116	I	H	H	OCF ₂ Cl	H	H	72	180
	117	I	H	H	SCF ₂ Cl	H	H	57	162
	118	I	H	CF ₃	H	CF ₃	H	72,5	194
	119	I	H	CF ₃	H	H	Cl	48,5	178
15	120	I	H	H	Cl	H	CF ₃	28	141

Ejem- plo Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Rendi- miento (% de la teo- ría)	Punto de fu- sión (°C)	
	121	I	H	H	CF ₃	H	H	70,5	192
	122	I	H	Cl	CF ₃	H	H	75	194
	123	CH ₃	H	H	OCF ₃	H	H	87,5	211
5	124	CH ₃	H	H	SCF ₃	H	H	81,5	203
	125	CH ₃	H	Cl	SCF ₃	H	H	83,5	157
	126	CH ₃	H	Cl	OCF ₃	H	H	79	170
	127	CH ₃	H	Cl	OCF ₂ Cl	H	H	68,5	162
	128	CH ₃	H	H	CF ₂ Cl	H	H	65,5	216
10	129	CH ₃	H	H	OCHF ₂	H	H	74,5	179
	130	CH ₃	H	H	OCF ₂ Cl	H	H	73,5	204
	131	CH ₃	H	H	SCF ₂ Cl	H	H	69	191
	132	CH ₃	H	H	CF ₃	H	H	38,5	179
	133	CH ₃	H	H	CF ₃	H	Cl	41,5	180
15	134	CH ₃	H	H	CF ₂ Cl	H	Cl	38,5	147
	135	C ₂ H ₅	H	H	OCF ₃	H	H	21	145

**POOR
QUALITY**

Ejem- plo Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Rendi- miento (% de la teo- ría)	Punto de fu- sión (°C)	
	136	C ₂ H ₅	H	H	SCF ₃	H	H	8,5	140
	137	C ₂ H ₅	H	CF ₃	H	H	17,5	132	
	138	C ₂ H ₅	H	Cl	OCF ₂ Cl	H	H	15	145
5	139	C ₂ H ₅	H	H	CF ₂ Cl	H	H	19,5	183
	140	C ₂ H ₅	H	H	OCHF ₂	H	H	19,5	164
	141	C ₂ H ₅	H	H	OCF ₂ Cl	H	H	20	143
	142	F	H	H	OCF ₃	H	H	84	213
	143	F	H	H	SCF ₃	H	H	63,5	197
10	144	F	H		-CF ₂ -O-CF ₂ -O-	H	H	95,5	189
	145	F	H	H	OCF ₂ -CHF ₂	H	H	82	207
	146	F	H	H	CHF ₂	H	H	74,5	218
	147	F	H	Cl	SCF ₃	H	H	75,5	167
	148	F	H	Cl	SCF ₂ Cl	H	H	68,5	168
15	149	F	H	Cl	OCF ₃	H	H	83	178

Ejem- plo Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Rendimiento (% de la teo- ría)	Punto de fu- sión (°C)
150	F	H	CF ₃	H	H	H	65	142
151	F	H	H	CF ₂ Cl	H	H	69	216
152	F	H	H	OCF ₂ Cl	H	H	92	203
5 153	F	H	H	SCF ₂ Cl	H	H	85	202
154	F	H	CF ₃	H	CF ₃	H	85,5	181
155	F	H	CF ₃	H	H	Cl	53	110
156	F	H	H	CF ₃	H	H	89	249 (decomp.)

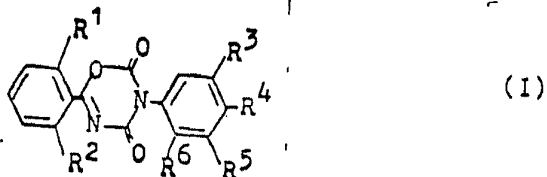
10

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

**POOR
QUALITY**

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de derivados de oxa
diazina, de efecto pesticida, de fórmula (I)



5 donde

R¹ significa halógeno ó alquilo,

R² significa hidrógeno ó halógeno,

R³, R⁵ y R⁶ son iguales o diferentes y significan hidrógeno, halógeno,
alquilo ó halogenoalquilo,

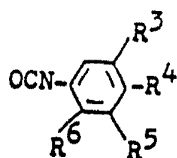
10 R⁴ significa halogenoalquilo, halogenoalcoxi, halogenoalquiltio, terciario
alquilo ó junto con R³ dioxahalogenoalcandilo y, en el caso de que
como mínimo uno de los restos R³, R⁵ ó R⁶ signifiquen halogenoalquilo,
también significa hidrógeno ó halógeno, así como, en caso de que R¹
signifique cloro y simultaneamente R² signifique fluor, también haló
15 geno ó alcoxi, caracterizado por que benzoilisocianatos sustituidos de
fórmula (II)



donde

R¹ y R² tienen el significado anteriormente indicado se hacen reaccionar

20 con fenilisocianatos sustituidos de fórmula (III)



(III),

donde
R³, R⁴, R⁵ y R⁶ tienen el significado anteriormente indicado en caso dado
empleando diluyentes inertes.

5 2.- Procedimiento para la obtención de derivados de oxadiacina
de efecto pesticida, tal y como queda sustancialmente descrito en la pre
sente Memoria.

Esta Memoria consta de 32 hojas escritas a máquina por una sola
cara.

Madrid, 3 FEB. 1960

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GONZÁLEZ AGUIRRE Y DOMINGO
P. P. Firmados J. Sánchez Díaz