



NUMERO 357.099

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

Residencia: WILMINGTON, DELAWARE 19898, Estados  
Unidos.

Enunciado: "UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR NUE-  
VOS COMPUESTOS UTILES COMO NEMATOCIDAS".

Prioridad: de la solicitud de patente estadouniden-  
se No. 661.510 del 18 de agosto de 1967.





1           En el contexto de esta memoria el término "nemato-  
cida" se emplea para designar un compuesto que mata, inac-  
tiva, repele o impide de otra forma los efectos destructi-  
vos de los nematodos parásitos de las plantas, en cualquier  
5 etapa del ciclo vital de dichos nematodos.

          En la mayor parte del mundo, los terrenos utilizados  
para fines agrícolas u hortícolas contienen poblaciones de  
nematodos parásitos de las plantas. Las pérdidas debidas a  
las infestaciones nematódicas oscilan entre reducciones mo-  
10 deradas de las cosechas a eliminación total del cultivo.  
Por lo tanto, son necesarios métodos efectivos y económi-  
cos de impedir la reducción de la cosecha debido a esta ex-  
tendida peste.

          El término "nematode", a menos que se indique lo con-  
15 trario, se refiere e incluye todas las formas de vida, ta-  
les como huevos, larvas y adultos de miembros parásitos de  
las plantas del phylum Nemata. Generalmente son gusanos no  
segmentados cuya longitud varía entre 1/8" y 1" (3 y 25 mm).  
La mayoría de las especies presentes en el suelo atacan a  
20 las raíces o a otras partes subterráneas de las plantas.  
Algunas especies, sin embargo, atacan a las partes aéreas  
de las plantas tales como la corona, tallo, hojas, brotes  
o semillas.

          Los nematodos parásitos dañan las cosechas y redu-  
25 cen el producto útil de diversas formas. Las especies que

1 atacan a las plantas principalmente desde el exterior  
son llamadas "ectoparásitos". Con frecuencia su alimen-  
tación da lugar a la muerte de las raicillas afectadas.  
Cuando el número de estos nematodos es grande, se matan  
5 muchas raicillas, con el resultado de un desarrollo re-  
ducido y unos rendimientos limitados de la cosecha infes-  
tada.

Las especies que entran y viven dentro del teji-  
do de las raíces se llaman "endoparásitos".

10 Tanto los nematodos ectoparásitos como los endo-  
parásitos pueden causar una deformación de la parte de  
la planta afectada e incluso pueden producir la muerte  
del tejido que rodea al punto de ataque. Estos efectos no  
solamente reducen el vigor general de la planta sino que,  
15 en muchos casos, destruyen realmente el valor mercantil  
del cultivo. Un ejemplo de esta pérdida de comerciabili-  
dad se produce en las zanahorias afectadas de esta forma  
que quedan deformadas perdiendo con ello su atractivo co-  
mercial.

20 Además, los daños causados por los nematodos pa-  
rásitos de las plantas pueden servir como pórticos de en-  
trada para otros agentes patógenos de las plantas tales  
como hongos, bacterias y virus. Por lo tanto, también pue-  
de pretenderse que los compuestos de este invento sean  
25 utilizados en combinación con otros pesticidas, tales co-



1 mo fungicidas, bacteriocidas y virocidas.

La operación más eficiente de una unidad agrícola la requiere con frecuencia la plantación de cultivos susceptibles en una zona que se sabe que contiene poblaciones dañinas de nematodos parásitos de las plantas. En el caso de cultivos perennes establecidos, los nematodos parásitos pueden invadir dichos cultivos tales como árboles frutales, caña de azúcar y piña americana.

10 Cuando se produce la infestación nematódica, el agricultor puede aumentar la cantidad de fertilizante y agua para compensar los daños causados al sistema de raíces o aplicar productos químicos para controlar los nematodos. En el mejor de los casos, la cantidad adicional de fertilizante y agua ha resultado ser costosa y solo parcialmente eficaz y cuando la especie de nematode es de tal tipo que produce malformaciones del producto, con frecuencia este procedimiento no tiene ningún valor. Por lo tanto, la mayor esperanza de un control eficaz de los nematodos reside en el uso de nematocidas químicos.

20 Muchos de los productos químicos ahora existentes para el control de nematodos son fitotóxicos y solamente pueden ser utilizados con seguridad mucho antes de implantar un cultivo. Esta necesidad de un lapso de tiempo entre la aplicación del nematocida y la plantación complica el programa de las actividades de cultivo y, si las

25

1 condiciones atmosféricas reducen el periodo de planta-  
ción, incluso puede impedir la aplicación del producto  
químico nematocida.

5 Por el contrario, los compuestos de este invento  
no dañan a las plantas cuando son aplicados en la forma  
aquí descrita y, por lo tanto, pueden ser utilizados an-  
tes, durante o incluso después de la plantación. En mu-  
chos casos, el tratamiento con los compuestos de este in-  
vento es de la máxima eficacia si se retrasa hasta des-  
10 pués de haberse establecido las jóvenes plantas.

Además de su fitotoxicidad, los compuestos o compo-  
siciones y métodos para controlar los nematodos previamen-  
te existentes son con frecuencia de elevado costo por uni-  
dad de área tratada; desagradables para el operario debi-  
do a su mal olor o a ser irritantes o lacrimógenos; o  
15 bien pueden ser de utilidad restringida. Los compuestos y  
métodos de este invento, por el contrario, son seguros pa-  
ra las semillas y plantas en crecimiento muy por encima  
de las proporciones de uso necesarias; son manejados con  
20 facilidad y seguridad; pueden proporcionar un prolongado  
periodo de protección; y son de uso económico debido a su  
eficacia a pequeñas concentraciones. Por lo tanto, los  
compuestos y métodos de este invento permiten la protec-  
ción práctica de los cultivos en amplia escala.

25



1

DESCRIPCION DEL INVENTO

Como observarán los expertos en la técnica, los compuestos de fórmula (I) pueden existir en una cualquiera de tres formas isómeras o en las tres mezclas, siendo la relación de un grupo carbamoiloxitioimidato al otro sin-sin, sin-anti o anti-anti.

5

Se prefieren aquellos compuestos de fórmula (I) en los que R<sub>1</sub> es igual a R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> es igual a R<sub>4</sub> porque son los de manufactura más económica. De estos compuestos, los preferidos son el N,N'-bis(metilcarbamoiloxi)ditioloxalimidato de dimetilo y N,N'-bis(etilcarbamoiloxi)ditioloxalimidato de dimetilo debido a su notable actividad nematocida y al margen de seguridad para los cultivos.

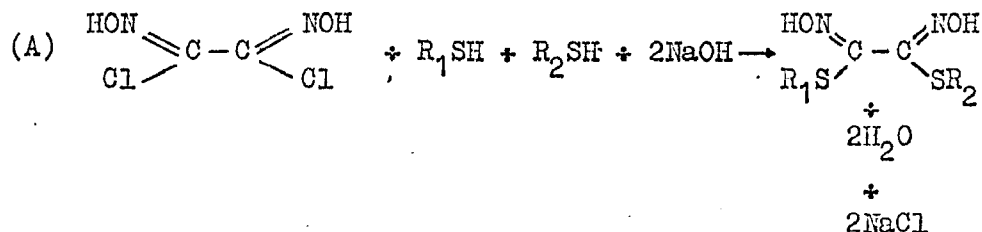
10

PREPARACION

Los compuestos de fórmula (I) donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son iguales y R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son también iguales entre sí, se preparan haciendo reaccionar un mercaptano apropiado con dicloroglioxima en un disolvente inerte tal como una mezcla de alcohol y agua, seguido de adición de hidróxido sódico para dar la dialquilmcaptoglioxima deseada. Esta reacción es ilustrada por la ecuación (A):

15

20

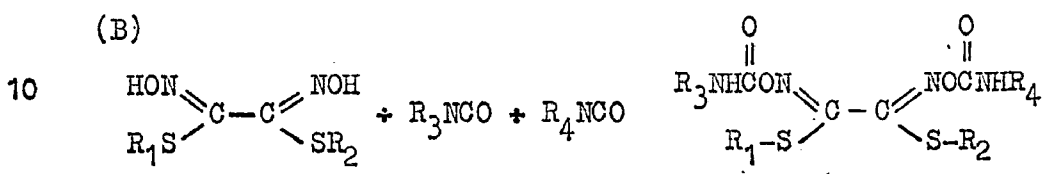


25



357000

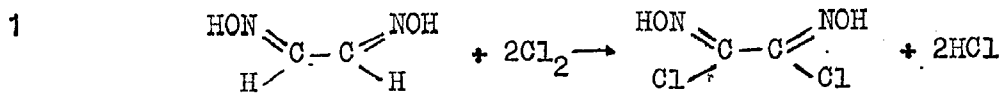
1 La dialquilmercaptoglioxima obtenida en la reacción  
 (A) se disuelve o suspende después en un disolvente o di-  
 5 luyente inerte como cloruro de metileno, ciclohexano, clo-  
 roformo, tetracloruro de carbono, benceno, tolueno, xileno  
 5 y similares. A continuación se añade a esta solución o sus-  
 pensión un isocianato apropiado para obtener el compuesto  
 deseado de fórmula (I). Esta reacción es ilustrada por la  
 ecuación (B):



10 Para preparar los compuestos de fórmula (I) donde R<sub>1</sub>  
 y R<sub>2</sub> son diferentes, se lleva a cabo la reacción (A) por  
 etapas con la adición de un equivalente de R<sub>1</sub>SH e hidróxi-  
 15 do sódico suficiente para neutralizar la mezcla, seguido  
 de la adición de un equivalente de R<sub>2</sub>SH y una segunda por-  
 ción de hidróxido sódico.

Para preparar los compuestos de fórmula (I) en los  
 que R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son diferentes, se realiza la reacción (B) por  
 20 etapas con adición de un equivalente de R<sub>3</sub>NCO a la dialquil-  
 mercaptoglioxima apropiada, seguido de la adición de un equi-  
 valente de R<sub>4</sub>NCO.

La dicloroglioxima de partida para la ecuación (A) se  
 prepara por cloración de glioxima, como ilustra la ecua-  
 25 ción (C):



La preparación de diclorogloxima por cloración de glixima ha sido descrita por Brintzinger y Titzmann Ber. 85, 344 (1952).

#### NEMATODES CONTROLADOS

La siguiente lista es representativa de los nematodos contra los que ofrecen protección los compuestos de fórmula (I):

- 10 Nematode de lezna - Dolichodorus heterocephalus  
Nematode del plátano - Pratylenchus musicola  
Nematodes de las yemas y hojas - Aphelenchoides sp.  
Nematode minador - Radopholus similis  
Anguilula de la raíz de la zanahoria - Heterodera carotae
- 15 Nematode de los nudos de la raíz del café - Meloidogyne exigua  
Nematode del maíz - Pratylenchus zeae  
Nematode cavador - Xiphinema diversicaudatum  
Anguilula dorada - Heterodera rostochiensis
- 20 Nematode de la hierba - Anguina agrostis  
Nematode arriñonado - Rotylenchus reniformis  
Nematodes lanceolados - Hoplolaimus sp.  
Nematodes de las praderas - Pratylenchus sp.  
Nematode de los nudos de la raíz del norte - Meloidogyne
- 25 hapla



- 1 Anguilula de la raíz del guisante - Heterodera gottlingiana  
Nematode de los nudos de la raíz del cacahuet - Meloido-  
gyne arenaria  
Anguilula de la raíz de la patata - Ditylenchus destructor
- 5 Nematode del arroz - Ditylenchus angustus  
Nematodes anulares - Criconemoides sp.  
Nematode de la lesión de cabeza blanda - Pratylenchus  
brachyurus  
Nematode del nudo de la raíz del sur - Meloidogyne incognita
- 10 Anguilula de la soja - Heterodera glycines  
Nematodes espirales - Helicotylenchus sp.  
Nematode de los tallos y bulbos - Ditylenchus dipsaci  
Nematodes de aguijón - Belonolaimus sp.  
Nematodes de las raíces romas - Trichodorus sp.
- 15 Anguilula de la remolacha azucarera - Heterodera schachtii  
Nematode del quiste del tabaco - Heterodera tabacum  
Nematode del achaparramiento del tabaco - Tylenchorhynchus  
claytoni  
Nematode del trigo - Anguina tritici.

20 FORMULACIONES

Las composiciones de este invento adecuadas para uso práctico como nematocidas comprenderán uno o más compuestos de fórmula (I) ya sea individualmente, mezclados entre sí o mezclados con otros pesticidas y pueden incluir también agentes superficialmente activos, diluyentes sólidos



1 o líquidos y otros materiales como los descritos para pro-  
ducir polvos mojables, suspensiones, concentrados emulsio-  
nables, polvos finos, soluciones, gránulos esféricos o ci-  
líndricos o composiciones de gran concentración.

5 Polvos mojables

Los compuestos nematocidas de este invento se apli-  
can frecuentemente sobre el terreno o en su interior. Es-  
to puede conseguirse dispersándolos en agua y pulverizan-  
do esta mezcla sobre el suelo, con o sin labranza simultá-  
10 nea o posterior para incorporarlos al mismo. De forma aná-  
loga, los compuestos de este invento pueden dispersarse  
en aceites volátiles y aplicarse de la misma manera. Los  
compuestos de este invento pueden ser formulados conve-  
nientemente en forma de polvo mojable para llegar con efi-  
15 cacia a este resultado, puesto que la solubilidad de los  
compuestos del invento tanto en agua como en disolventes  
orgánicos es pequeña, pero limitada. Las mezclas para tan-  
ques de polvos mojables con aceites o agua a las concentra-  
ciones adecuadas para el uso normal contendrán la totali-  
20 dad o parte del material activo en solución más que en  
suspensión.

Las formulaciones en forma de polvos mojables son  
composiciones físicamente estables, que fluyen libremente,  
constituídas por cantidades efectivas de compuestos de es-  
25 te invento, agentes superficialmente activos y diluyentes



1 inertes.

Los agentes superficialmente activos útiles para la formulación de los compuestos de este invento actúan como humectantes, dispersantes y emulgentes y dan lugar a un rápido mojado y dispersión de las formulaciones en polvo ya sea en agua o en medios orgánicos. Los agentes superficialmente activos pueden ser aniónicos, no iónicos y cationicos, como los utilizados hasta ahora en las composiciones pesticidas de tipo análogo. Una lista detallada de estos agentes se encuentra en "Detergents and Emulsifiers 1966 Annual" (John W. McCutcheon, Inc.).

En la formulación de los compuestos de este invento se prefieren los agentes superficialmente activos aniónicos y no iónicos. Entre éstos, se prefieren mejor los productos sólidos debido a su facilidad de incorporación y a la eliminación de los problemas de aglomeración que de otra forma pueden producirse. No obstante, la mejor dispersión de los polvos en un medio orgánico se obtiene con frecuencia utilizando un agente no iónico líquido, que normalmente funciona como emulgente en una solución oleosa concentrada.

De los agentes superficialmente activos que actúan como humectantes, los preferidos son los alquilbencenosulfonatos y alquilnaftalenosulfonatos; sulfonatos de petróleo; alcoholes, aminas, o amidas de ácido, grasos sulfata-




1        dos; ésteres de ácidos grasos sulfonatados o sulfatados; aceites vegetales sulfonatados; ésteres de cadena larga de isetionato sódico; y ésteres de sulfosuccinato sódico.

5        Los agentes superficialmente activos no iónicos más preferidos para dispersión en medios orgánicos son los aductos de óxido de polietileno con alquilfenoles, alcoholes grasos, sorbitoles, ésteres de ácido graso y sorbitano y óxido de propileno. Además, estos agentes superficialmente activos no iónicos actúan como humectantes si  
10       la composición se utiliza en agua en lugar de hacerlo en un medio orgánico.

15       Los agentes superficialmente activos preferidos para formular los polvos mojables para su dispersión en agua son las sales sódica, cálcica o magnésica de los ácidos ligninsulfónicos; sales sódicas del ácido alquilnaftalensulfónico polimérico; sales sódicas del ácido bencenosulfónico; polivinilpirrolidina sustituida con alquilo; N-metil-N-(ácido de cadena larga)tauratos de sodio; metilcelulosa de baja viscosidad; y alcohol polivinílico de baja  
20       viscosidad.

25       Los diluyentes inertes pueden actuar también como auxiliares de molienda, agentes antiaglomerantes y promotores de características de libre fluidez, además de proporcionar volumen a los polvos mojables. Algunos diluyentes adecuados para uso en la preparación de las formula-

- 9 -  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25



1 compuesto de fórmula (I) que se adhiere o está distribuido  
en una matriz básica de un vehículo coherente e inerte de  
un tamaño de partícula microscópico. Para favorecer la li-  
beración del ingrediente activo del gránulo, puede encon-  
5 trarse presente un agente superficialmente activo.

Los nematocidas que no son gaseosos ni líquidos muy  
volátiles con frecuencia se aplican con más facilidad en  
forma de gránulos. Las formulaciones granuladas de los com-  
puestos de fórmula (I) pueden prepararse por aplicación del  
10 material activo a gránulos preformados o por granulación de  
mezclas de material activo en polvo y diluyentes y agluti-  
nantes inertes adecuados.

Los gránulos preformados adecuados a los que puede  
aplicarse el material activo pueden ser de atapulgita gra-  
15 nulada, vermiculita expandida granulada; pirofilita granu-  
lada; cáscaras granuladas de pecana, nuez u otros frutos;  
y tusas de maíz granuladas.

Los gránulos preformados preferidos son aquellos que  
tienen una estructura porosa y absorbente. Entre éstos se  
20 encuentran la atapulgita, la vermiculita expandida y los  
gránulos de materiales orgánicos antes mencionados. Todos  
ellos son adecuados para la aplicación de material activo  
procedente de una solución en disolvente. La atapulgita  
granulada se prefiere debido a su capacidad para desinte-  
25 grarse cuando se moja. Cuando el material activo tiene que



1 ser aplicado como un polvo con un agente adherente, se  
prefiere la vermiculita expandida granulada.

Las formulaciones granuladas preparadas a partir  
de gránulos esféricos preformados contienen del 2 % en pe-  
5 so aproximadamente al 10 % en peso de material activo. Tam-  
bién pueden contener entre 0,25 y 10 % en peso, aproxima-  
damente, de agente humectante y de 2 a 10 % en peso de un  
agente adherente líquido y poco volátil. Este agente adhe-  
rente se incluye en la formulación para impedir la segrega-  
10 ción del material activo pulverulento del vehículo granu-  
lado y puede ser cualquier líquido que tenga una volatili-  
dad baja y escasa fitotoxicidad. Algunos agentes adheren-  
tes adecuados son los siguientes: aceite mineral pesado,  
glicoles como el etilenglicol o el propilenglicol, ftalato  
15 de dimetilo y alcoholes de cadena larga como el alcohol  
laurílico. Cuando el agente humectante es un agente super-  
ficialmente activo líquido y no volátil, tal como el con-  
densado de octilfenol o nonilfenol y óxido de polietileno,  
puede no ser necesario otro agente adherente. La rapidez  
20 de liberación deseada dictará la naturaleza del agente ad-  
herente utilizado. Cuando se desea una liberación rápida  
y una disolución rápida del material activo por la humedad  
del suelo, el agente adherente debe ser un glicol o un  
agente superficialmente activo líquido y miscible con el  
25 agua. Inversamente, la liberación del material activo pue-



1 de ser retrasada utilizando un agente adherente hidrófobo.

La aplicación de material activo a los gránulos preformados se realiza frecuentemente disolviendo aquél en un disolvente orgánico volátil barato y aplicando esta solución a los gránulos. Como muchos de los compuestos de este invento solo son ligeramente solubles en los disolventes volátiles baratos normalmente utilizados, solo puede incorporarse una cantidad limitada de material en el interior de la estructura porosa del gránulo. Por lo tanto, si se intenta incorporar una alta concentración de material activo éste queda sobre la superficie externa del gránulo donde el volteo o cualquier manipulación excesiva dará lugar a finos que tienen un contenido excesivamente alto en material activo y a gránulos groseros con un contenido bajo en material activo.

Los gránulos esféricos formados a partir de mezclas pulverizadas de material activo y diluyentes en los que el material activo está distribuido uniformemente en toda la masa del gránulo son los preferidos si la concentración de material activo ha de ser superior al 10 %. Además, estos gránulos pueden ser construidos de tal forma que permitan el control exacto de la velocidad de desintegración y de liberación del material activo y pueden ser los preferidos incluso con gránulos de poca concentración.

25 Existen diversas formas de preparación de estos



1 gránulos homogéneos. Puede utilizarse una compactación en  
seco más granulado y tamizado en seco. También pueden hu-  
medecerse las mezclas con agua u otro disolvente y después  
extruir y cortar o granular en húmedo, secar y tamizar. Tam  
5 bién pueden prepararse los gránulos por volteo controlado  
de polvo más aglutinante como se describe en la patente es-  
tadounidense nº 3.192.290.

El contenido en ingrediente activo de estos grá-  
nulos variará aproximadamente entre 2 % y 50 % en peso. No  
10 obstante, para una distribución óptima, se prefieren los  
gránulos que contienen de 5 a 10 % en peso. El vehículo  
inerte puede ser caolinita, bentonitas de los tipos sódico  
y cálcico-magnésico, atapulgita, yeso, escayola o cualquier  
combinación de estas cargas minerales.

15 Los propios diluyentes pueden ser aglutinantes  
cuando se humedecen y secan, por ejemplo las bentonitas  
hinchables y la escayola. Alternativamente, pueden agregar  
se pequeñas cantidades de otros aglutinantes tales como me  
tilcelulosa, goma arábiga, alcohol polivinílico, almidón  
20 hinchado o ligninsulfonatos solubles. La elección del ti-  
po y cantidad de agente aglutinante puede ser utilizada pa-  
ra controlar la velocidad de desintegración de los gránu-  
los en el suelo húmedo. También es proporcionado un control  
adicional mediante la adición de pequeñas cantidades de sa-  
25 les inorgánicas solubles en agua, tal como sulfato sódico o



1 sulfato amónico. La penetración del agua en los gránulos  
puede ser favorecida mediante la adición de pequeñas canti-  
dades de agentes humectantes. Los gránulos esféricos prefe-  
ridos pueden ser preparados por granulación en seco de los  
5 gránulos cilíndricos descritos en la patente estadounidense  
nº 2.992.090 empleando como material activo los compuestos  
de este invento en lugar de los herbicidas de la citada pa-  
tente y después tamizando para obtener unos gránulos de 30  
a 60 mallas. Las formulaciones granuladas también pueden  
10 prepararse por los métodos descritos en las patentes estado-  
unidenses 3.056.723 y 3.168.437, empleando los compuestos de  
este invento en lugar de los pesticidas descritos en dichas  
patentes y después formulándolos de acuerdo con estas paten-  
tes.

15 Las composiciones de este invento pueden ser utili-  
zadas para el tratamiento de suelos, pulverizaciones o in-  
mersiones, ya sean solos o mezclados con insecticidas, aca-  
ricidas, fungicidas u otros nematocidas. La siguiente lista  
es ilustrativa de los otros pesticidas que pueden ser utili-  
20 zados en combinación con los compuestos de este invento:

1,2,3,4,10,10-hexacloro-1,4,4a,5,8,8a-hexahidro-1,4-endoexo-  
5,8-dimetanonaptaleno;

1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexano;

2,3,4,5,6,7,8,8-octacloro-4,7-metano-3a,4,7,7a-tetrahidroin-  
25 dano;



- 1 1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano;
- 1,2,3,4,10,10-hexacloro-6,7-epoxi-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octa-  
hidro-1,4-endoexo-5,8-dimetanonaftaleno;
- 1,2,3,4,10,10-hexacloro-6,7-epoxi-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octa-  
5 hidro-1,4-endoendo-5,6-dimetanonaftaleno;
- 1 (o 3a),4,5,6,7,8,8-heptacloro-3a,4,7,7a-tetrahidro-4,7-  
metanoindeno;
- 1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-metoxifenil)etano;
- 1,1-dicloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano;
- 10 canfeno clorado con un contenido en cloro de 67-69 %;
- 2-nitro-1,1-bis(p-clorofenil)butano;
- 1-naftil-N-metilcarbamato;
- ácido metilcarbámico, éster con fenol, 4-(dimetilamino)-  
3,5-dimetílico;
- 15 ácido metilcarbámico, éster con oxima de 1,3-ditiolan-2-ona;
- tiofosfato de O,O-dietilo y O-[2-isopropil-4-metilpirimid-  
6-ilo];
- fosfonato de O,O-dimetil-1-hidroxi-2,2,2-tricloroetilo;
- ditiiofosfato de O,O-dimetil-S-(1,2-dicarbetoxyetilo);
- 20 tiofosfato de O,O-dimetil-O-p-nitrofenilo;
- tiofosfato de O,O-dietil-O-p-nitrofenilo;
- tiofosfato de O,O-dimetil-O-(3-cloro-4-nitrofenilo);
- crisantemato de di-2-ciclopentenil-4-hidroxi-3-metil-2-ci-  
clopenten-1-ona;
- 25 fosfato de O,O-dimetil-O-(2,2-diclorovinilo);



- 1 mezcla conteniendo 53,3 % de "Bulan", 26,7 % de "Prolan" y  
20,0 % de compuestos afines;  
fosforotioato de O,O-dimetil-O-(2,4,5-triclorofenilo);  
fosforoditioato de O,O-dimetil-S-(4-oxo-benzotriazin-3-metilo);  
5 anhídrido bis-(dimetilamino)fosfonoso;  
tiofosfato de O,O-dietil-O-(2-ceto-4-metil-7-a'-piranilo);  
ditiofosfato de O,O-dietil-(S-etilmercaptometilo);  
arseniato cálcico;  
aluminofluoruro sódico;  
10 arseniato de plomo dibásico;  
sulfito de 2'-cloroetil-1-metil-2-(p-terc-butilfenoxi)etilo;  
azobenceno;  
2-hidroxi-2,2-bis(4-clorofenil)acetato de etilo;  
tiofosfato de O,O-dietil-O-(2-etilmercaptoetilo);  
15 2,4-dinitro-6-sec-butilfenol;  
O-p-nitrofenilbencenotiofosfonato de O-etilo;  
4-clorobencenosulfonato de 4-clorofenilo;  
p-clorofenil-fenilsulfona;  
pirofosfato de tetraetilo;  
20 1,1-bis-(p-clorofenil)etanol;  
1,1-bis-(clorofenil)-2,2,2-tricloroetanol;  
sulfuro de p-clorofenil-p-clorobencilo;  
bis-(p-clorofenoxi)metano;  
3-(1-metil-2-pirrolidil)piridina;  
ésteres mixtos de cetoalcoholes de piretrolona y cinerolona .  
25 con dos ácidos de crisantemo;



1968

- 1 cubé y derris, en raíz y en polvo;  
rianodina;  
mezcla de alcaloides conocida por veratrina;  
dl-2-alil-4-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona esterifica-  
5 da con una mezcla de ácidos dl-crisantemo-monocarboxili-  
cos cis y trans;  
butoxipolipropilenglicol;  
p-diclorobenceno;  
éter 2-butoxi-2'-tiocianodietílico;  
10 naftaleno;  
1,1-dicloro-2,2-bis(p-etilfenil)etano;  
p-dimetilamino-bencenodiazosulfonato sódico;  
quinonoxaminobenzo-oxohidrazona;  
sulfuros de tetraalquiltiuram tales como monosulfuro o di-  
15 sulfuro de tetrametiltiuram y monosulfuro o disulfuro  
de tetraetiltiuram;  
sales metálicas del ácido etilen-bis-ditiocarbámico, por  
ejemplo, sales de manganeso, cinc, hierro y sodio;  
pentacloronitrobenceno;  
20 acetato de dodecilguanidina;  
N-triclorometil-tiotetrahidroftalimida (captan);  
acetato de fenilmercurio;  
2,4-dicloro-6-(o-cloroanilin)-s-triazina;  
N-metilmercurio-p-toluensulfonanilida;  
25 hidróxidos de clorofenolmercurio;



AGO. 1968

- 1 hidróxidos de nitrofenolmercurio;  
acetato de etilmercurio;  
2,3-dihidroxi-propilmercapturo de etilmercurio;  
acetato de metilmercurio;
- 5 2,3-dihidroxi-propilmercapturo de metilmercurio;  
3,3'-etilen-bis-(tetrahidro-4,6-dimetil-2H-1,3,5-tiadiazin-2-tiona);  
diciandiamida de metilmercurio;  
N-etilmercurio-p-toluensulfonilida;
- 10 1,4-dicloro-2,5-dimetoxibenceno;  
sales metálicas (por ejemplo, de hierro, sodio y cinc),  
amónicas y amínicas de ácidos dialquilditiocarbámicos;  
tetracloronitroanisol;  
hexaclorobenceno;
- 15 hexaclorofeno;  
metilmercurio-nitrilo;  
tetracloroquinona;  
N-triclorometiltioftalimida;  
1,2-dibromo-3-cloropreno;
- 20 1,2-dibromo-3-cloropreno;  
mezcla de dicloropropano y dicloropropeno;  
dibromuro de etileno;  
cloropicrina;  
dimetilditiocarbamato sódico;
- 25 1,4-dicloro-2,5-dimetoxibenceno y



1 ácido 2-(carboxiamino)-1-benzimidazolcarboxílico, éster  
dimetílico.

El uso de pesticidas como los citados en esta lista  
en combinación con los compuestos de este invento y emplea  
5 dos siguiendo los métodos del invento, en muchos casos pa-  
rece mejorar el poder protector de las plantas de las com-  
posiciones de este invento. Este aumento en el grado de pro-  
tección de las plantas se encuentra con más frecuencia cuan-  
do el pesticida usado en combinación con el compuesto de es-  
10 te invento es un fungicida. Esto se observa especialmente  
cuando en el lugar de tratamiento se encuentran presentes  
nematodos parásitos de las plantas y hongos.

#### Aplicación

En la aplicación de los compuesto de fórmula (I) pa-  
15 ra el control de nematodos, naturalmente el compuesto se  
aplica en una cantidad suficiente para ejercer la acción  
deseada. No obstante, la cantidad requerida dependerá de  
variables tales como el método de aplicación, el área de  
aplicación, la época del año, la temperatura, la humedad y  
20 similares.

Las composiciones de este invento pueden ser utiliza-  
das para controlar los nematodos parásitos de las plantas  
que habitan en el terreno por incorporación al mismo antes  
o durante la plantación del cultivo que se desea proteger.  
25 El tratamiento puede afectar a todo el campo (extendido),



1 a una tira de anchura previamente determinada centrada so  
bre el surco (banda), en un punto de cada planta indivi-  
dual o de montoncito de plantas o en la zona inmediata  
al surco de plantación (en el surco). Las composiciones  
5 de este invento pueden ser aplicadas solas o en combina-  
ción con otros tratamientos del terreno, tales como fer-  
tilizantes. Las proporciones de uso para las aplicaciones  
de incorporación al terreno están comprendidas entre 0,25  
y 100 kg de material activo por hectárea de superficie  
10 efectivamente tratada. Las proporciones preferidas para  
este tipo de aplicación son las comprendidas entre 1 y 50  
kg de material activo por hectárea, siendo las mejores,  
por razones de economía, las comprendidas entre 2 y 25 kg  
de material activo por hectárea.

15 Las composiciones de este invento también pueden ser  
utilizadas eficazmente para controlar los nematodos del  
suelo aplicándolas a la superficie del mismo y permitien-  
do que sean arrastradas por la lluvia o por el agua de  
irrigación a la zona de las raíces de las plantas que se  
20 desea proteger. La solubilidad de los compuestos de este  
invento es tal que se mueven lentamente hacia abajo con  
el agua que se filtra. Los compuestos de este invento no  
son dañinos para las plantas o semillas y, por lo tanto,  
en el momento del tratamiento pueden encontrarse presentes  
25 en el terreno las plantas o semillas o bien pueden ser co



1 locadas después del tratamiento. Las proporciones de uso  
para este tipo de aplicación son las mismas que para el  
procedimiento de incorporación al terreno indicado más  
arriba.

5 Otros métodos de aplicación de los compuestos de  
este invento para evitar los efectos destructores de los  
nematodos parásitos de las plantas son: (a) pulverización  
de las partes aéreas tales como tallos, hojas o yemas en  
las que ya se encuentran presentes los nematodos o en las  
10 que es probable un ataque posterior; (b) adición al agua  
de trasplante; (c) inmersión o remojadura de las partes  
reproductoras, tales como semillas, trozos de cono o bul-  
bos que ya están infestados o que van a ser plantados en  
un suelo infestado, en una suspensión acuosa, una solución  
15 en disolvente o una emulsión del ingrediente activo; (d)  
inmersión del sistema de raíces o de la planta completa  
del vivero o de trasplante en un sistema acuoso, en disol-  
vente o en emulsión del ingrediente activo de este invento  
para desinfestar la planta y proporcionar una protección  
20 residual contra la posterior invasión de nematodos. La con  
centración de ingrediente activo en estas pulverizaciones,  
agua de trasplante o baños de inmersión está comprendida en  
entre 5 y 5000 g por 100 litros de agua o de otro vehículo lí  
quido y preferiblemente entre 100 y 2500 g por 100 litros.  
25 Las concentraciones más preferidas están comprendidas entre



1968

1 25 y 1500 g por 100 litros de vehículo.

En lugar del sistema líquido puede emplearse una formulación seca en forma de polvo fino de los compuestos de este invento en todas las aplicaciones indicadas anteriormente. Estas formulaciones en polvo fino pueden contener de 1 a 60 % en peso de ingrediente activo y generalmente de 2 a 30 % en peso de dicho ingrediente. Las proporciones preferidas están comprendidas entre 3 y 15 % en peso de ingrediente activo.

10 Un importante atributo de los compuestos de este invento es que, en algunas circunstancias, entran en las raíces de las plantas desde el suelo y se mueven a través del sistema de raíces. Esto significa que incluso aquellas partes del sistema de raíces que se encuentran fuera del terreno tratado pueden ser protegidas, en algunos casos, de los daños causados por los nematodos.

15 Los siguientes ejemplos ilustrativos se dan como adición a los ya citados para describir con más detalle este invento. Las partes y porcentajes se dan en peso a menos que se indique lo contrario.

#### EJEMPLO 1

20 Sobre una solución de 60 partes de dicloroglixima disueltas en 800 partes de alcohol etílico y 800 partes de agua se agregan, a 0-10°C, 98 partes de metilmercaptano. A continuación se añaden 218 partes de hidróxido sódico al



1968

1        50 % para hacer el sistema ligeramente básico. Por re-  
cristalización del precipitado resultante en alcohol 2B  
se obtienen 100 partes de dimetilmercaptoglixima, p.f.  
120°C, con descomposición.

5                Sobre 18 partes de dimetilmercaptoglixima suspen-  
didas en 200 partes de cloruro de metileno se añaden 15  
partes de isocianato de metilo en 50 partes de cloruro de  
metileno. Por filtración al cabo de 2 horas se obtienen  
23 partes de N,N'-bis-(metilcarbamoiloxi)ditioloxalimida-  
10        to de dimetilo, p.f. 189-197°C. Con dos recristalizaciones  
en acetonitrilo se obtiene un material que funde a 194-  
195,5°C.

#### EJEMPLOS 2-9

15                Los productos indicados a continuación pueden prepa-  
rarse por el procedimiento del Ejemplo 1, sustituyendo un  
peso equivalente del metilmercaptano del Ejemplo 1 por los  
mercaptanos indicados y el isocianato de metilo del Ejem-  
plo 1 por un peso equivalente de los isocianatos indicados.

20

25



| Ej. | Mercaptano           | Isocianato                | Producto   |
|-----|----------------------|---------------------------|--|
| 2   | Alilmercaptano       | Isocianato de metilo      | N,N'-bis(metilcarbamoiloxi)ditioloxalimidato de dialilo          |
| 3   | Etilmercaptano       | Isocianato de etilo       | N,N'-bis(etilcarbamoiloxi)ditioloxalimidato de dietilo           |
| 4   | Sec-butilmercaptano  | Isocianato de metilo      | N,N'-bis(metilcarbamoiloxi)ditioloxalimidato de di-sec-butilo    |
| 5   | Metilmercaptano      | Isocianato de terc-butilo | N,N'-bis(terc-butilcarbamoiloxi)ditioloxalimidato de dimetilo    |
| 6   | Metilmercaptano      | Isocianato de crotilo     | N,N'-bis(crotilcarbamoiloxi)ditioloxalimidato de dimetilo        |
| 7   | Metilmercaptano      | Isocianato de propargilo  | N,N'-bis(propargilcarbamoiloxi)ditioloxalimidato de dimetilo     |
| 8   | But-2-enilmercaptano | Isocianato de metilo      | N,N'-bis(metilcarbamoiloxi)ditioloxalimidato de di-(but-2-enilo) |
| 9   | Metilmercaptano      | Isocianato de but-2-enilo | N,N'-bis(but-2-enilcarbamoiloxi)ditioloxalimidato de dimetilo    |

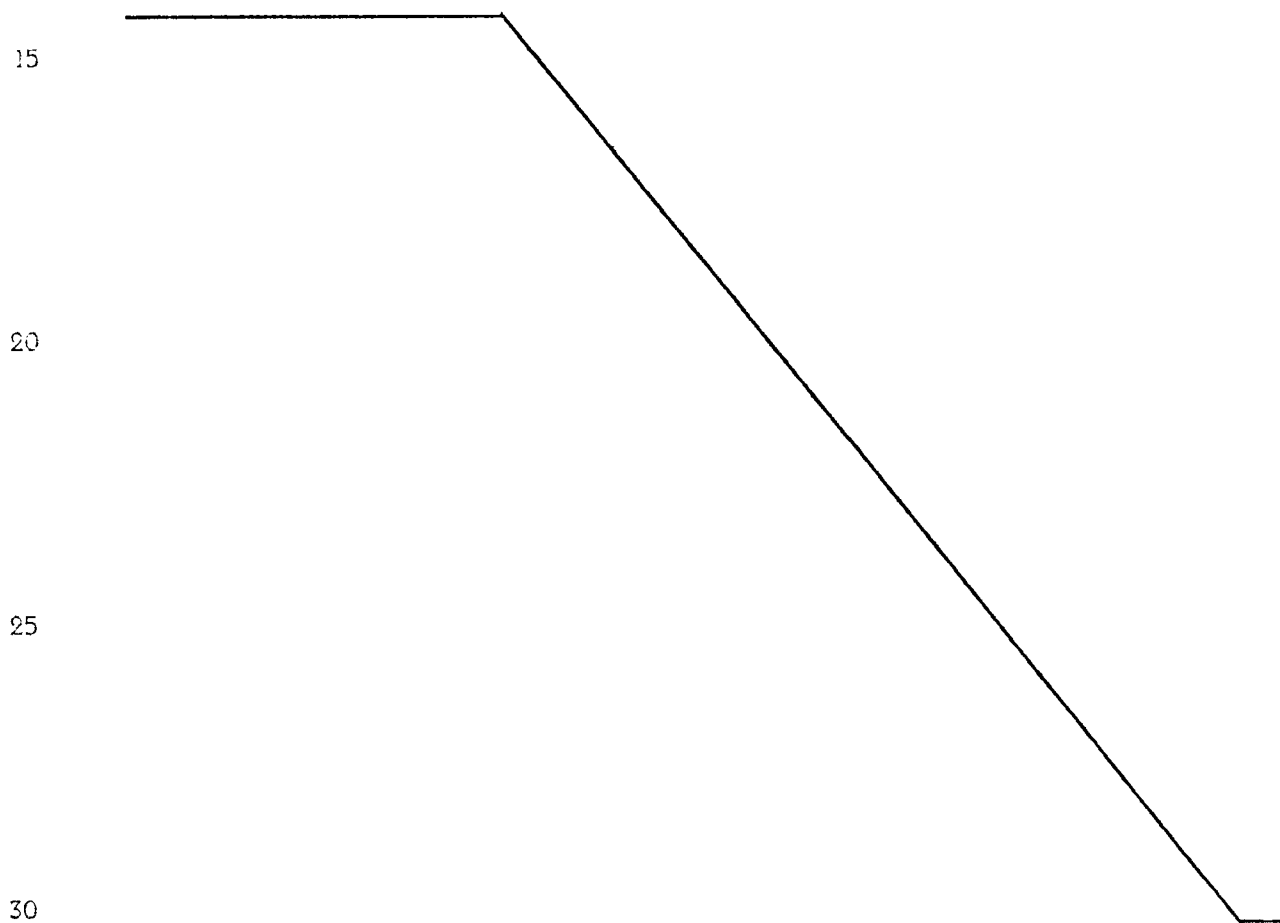
15

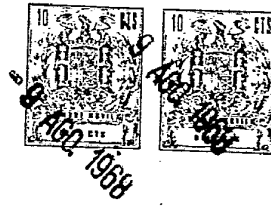
20

25

30

|    | <u>Ej.</u> | <u>Mercaptano</u>    | <u>Isocianato</u>         |   |
|----|------------|----------------------|---------------------------|---|
| 1  | 2          | Alilmercaptano       | Isocianato de metilo      | N |
|    | 3          | Etilmercaptano       | Isocianato de etilo       | N |
| 5  | 4          | Sec-butylmercaptano  | Isocianato de metilo      | N |
|    | 5          | Metilmercaptano      | Isocianato de terc-butilo | N |
|    | 6          | Metilmercaptano      | Isocianato de crotilo     | N |
| 10 | 7          | Metilmercaptano      | Isocianato de propargilo  | N |
|    | 8          | But-2-enilmercaptano | Isocianato de metilo      | N |
|    | 9          | Metilmercaptano      | Isocianato de but-2-enilo | N |





| <u>nato</u> | <u>Producto</u>   |
|-------------|---|
| etilo       | N,N'-bis(metilcarbamoiloxi)ditiol-oxalimidato de dialilo          |
| etilo       | N,N'-bis(etilcarbamoiloxi)ditiol-oxalimidato de dietilo           |
| etilo       | N,N'-bis(metilcarbamoiloxi)ditiol-oxalimidato de di-sec-butilo    |
| erc-        | N,N'-bis(terc-butilcarbamoiloxi)-ditioloxalimidato de dimetilo    |
| otilo       | N,N'-bis(crotilcarbamoiloxi)ditiol-oxalimidato de dimetilo        |
| opargilo    | N,N'-bis(propargilcarbamoiloxi)ditioloxalimidato de dimetilo      |
| etilo       | N,N'-bis(metilcarbamoiloxi)ditiol-oxalimidato de di-(but-2-enilo) |
| t-2-        | N,N'-bis(but-2-enilcarbamoiloxi)ditioloxalimidato de dimetilo     |



1

#### EJEMPLO 10

Sobre 31,4 partes de dicloroglioxima en 125 partes de alcohol etílico y 125 partes de agua se agregan 30 partes de etilmercaptano a 0°C. A continuación se añaden 32 partes de hidróxido sódico al 50 %, a 0-10°C, para dar 32 partes de dietilmercaptoglioxima que tiene un punto de fusión de 80-95°C después de recristalización en benceno.

Entonces se añaden 10 partes de isocianato de metilo a 15,6 partes de dietilmercaptoglioxima en 150 partes de cloruro de metileno. Al cabo de 4 horas se separa el disolvente dando 18,5 partes de N,N'-bis(metilcarbamoiloxi)ditioloxalimidato de dietilo, que después de recristalización en tolueno-acetonitrilo tiene un punto de fusión de 164-166°C.

#### EJEMPLO 11

15 Sobre 31,4 partes de dicloroglioxima en 125 partes de alcohol etílico y 125 partes de agua se agregan 36,4 partes de isopropilmercaptano a 0°C. Sobre este sistema se añaden 32 partes de hidróxido sódico al 50 % a 0-10°C. El tratamiento da 15 partes de di-isopropilmercaptoglioxima, que después de dos recristalizaciones en benceno tiene un punto de fusión de 132-135°C.

20 A continuación se añaden 7 partes de isocianato de metilo a 11,8 partes de di-isopropilmercaptoglioxima en 150 partes de cloruro de metileno. Se separa el disolvente al cabo de 4 horas obteniéndose 12 partes de N,N'-bis(metilcarbamoil-

25



1 oxi)ditioloxalimidato de di-isopropilo, p.f. 160-162°C des-  
pués de recristalización en tolueno-acetonitrilo.

#### EJEMPLO 12

5 Sobre 18 partes de dimetilmercaptoglioxima en 250  
partes de cloruro de metileno se agregan 22 partes de iso-  
cianato de alilo. Por tratamiento al cabo de 2 días se obtie-  
nen 25 partes de N,N'-bis(alilcarbamoiloxi)ditioloxalimida-  
to de dimetilo, p.f. 144-148°C después de recristalización en  
benceno.

10

#### EJEMPLO 13

Sobre 18 partes de dimetilmercaptoglioxima en 250 par-  
tes de cloruro de metileno se añaden 20 partes de isociana-  
to de etilo. Por tratamiento al cabo de 2 días se obtienen  
23,3 partes de N,N'-bis(etilcarbamoiloxi)ditioloxalimidato  
15 de dimetilo, p.f. 182-184°C después de recristalización en  
benceno-acetonitrilo.

#### EJEMPLO 14

20 Sobre 60 partes de glioxima en 800 partes de alcohol  
etílico y 800 partes de agua se añaden 100 partes de cloro a  
una temperatura de 0-10°C. La mezcla de reacción se deja en  
reposo durante la noche. A continuación se añaden lentamente  
33,5 partes de metilmercaptano, a una temperatura de 0-10°C,  
sobre esta mezcla de reacción, seguido de la adición de solu-  
ción acuosa de hidróxido sódico al 50 % en cantidad suficien-  
25 te para elevar el pH a 7. Después se añaden a la mezcla de



1 reacción 50,5 partes de alilmercaptano, seguido de solu-  
ción acuosa de hidróxido sódico al 50 % en cantidad sufi-  
ciente para neutralizar la mezcla de reacción. La 1-alil-  
mercapto-2-metilmercaptoglixima resultante se separa por  
5 filtración de la mezcla de reacción y puede ser purificada  
por recristalización en benceno.

Sobre 20,6 partes de 1-alilmercapto-2-metilmercapto-  
glixima suspendidas en 200 partes de cloruro de metileno  
se añaden lentamente 2,9 partes de isocianato de metilo.  
10 Esta mezcla de reacción se deja en reposo durante 3-5 horas,  
después de lo cual se añaden 4,3 partes de isocianato de n-  
propilo. De nuevo se deja en reposo la mezcla de reacción  
durante otras 3-5 horas, después de lo cual se recupera por  
filtración en N-(metilcarbamoiloxi)-N'-(n-propilcarbamoil-  
15 oxi)ditioloxalimidato de metilo.

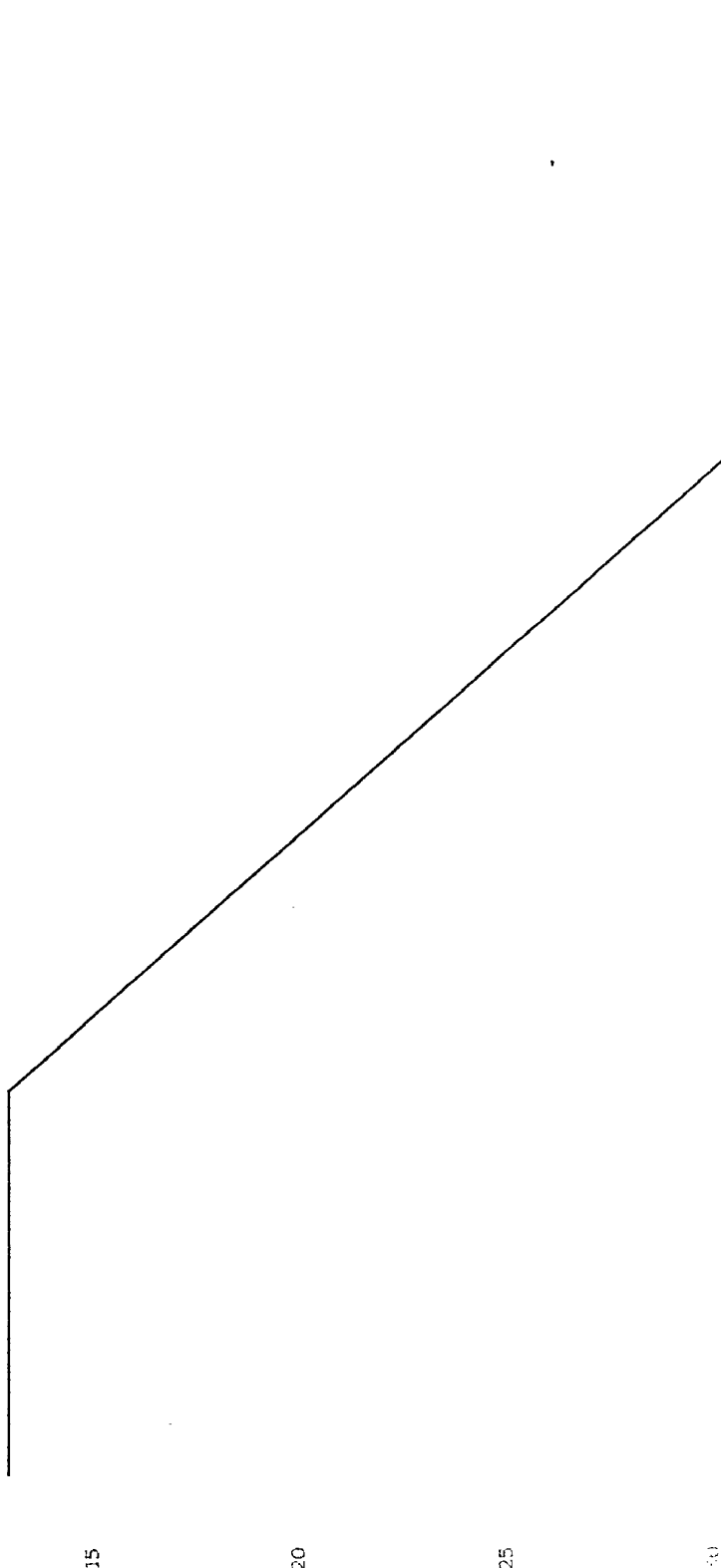
#### EJEMPLOS 15-18

Los productos indicados pueden ser preparados por el  
procedimiento del Ejemplo 14 sustituyendo el metilmercapta-  
no y el alilmercaptano del Ejemplo 14 por un peso equivalen-  
20 te de cada mercaptano indicado, respectivamente y el isocia-  
nato de metilo e isocianato de n-propilo del ejemplo 14 por  
un peso equivalente de cada uno de los isocianatos indicados,  
respectivamente.

25



| Ej. | Mercaptano                | Mercaptano               | Isocianato              | Isocianato                  | Producto  |
|-----|---------------------------|--------------------------|-------------------------|-----------------------------|---|
| 15  | n-Butilmercap-<br>tano    | Metilmercaptano          | Isocianato de<br>etilo  | Isocianato de<br>metilo     | N-(etilcarbamoiloxi)-<br>N'-(metilcarbamoil-<br>oxi)ditioloxalimida<br>to de butilo y meti-<br>lo |
| 16  | Metilmercaptano           | Metilmercaptano          | Isocianato de<br>alilo  | Isocianato de<br>metilo     | N-(alilcarbamoiloxi)-<br>N'-(metilcarbamoiloxi)<br>ditioloxalimidato<br>de dimetilo               |
| 17  | But-2-enilmer-<br>captano | Metilmercaptano          | Isocianato de<br>metilo | Isocianato de<br>metilo     | N,N'-bis(metilcarbamoil<br>oxi)ditiolaxalimida-<br>to de but-2-enilo y<br>metilo                  |
| 18  | Metilmercap-<br>tano      | Isopropilmercap-<br>tano | Isocianato de<br>alilo  | Isocianato de<br>isopropilo | N-(alilcarbamoiloxi)-N'-<br>(isopropilcarbamoil-<br>oxi)ditioloxalimidato<br>de metilo            |



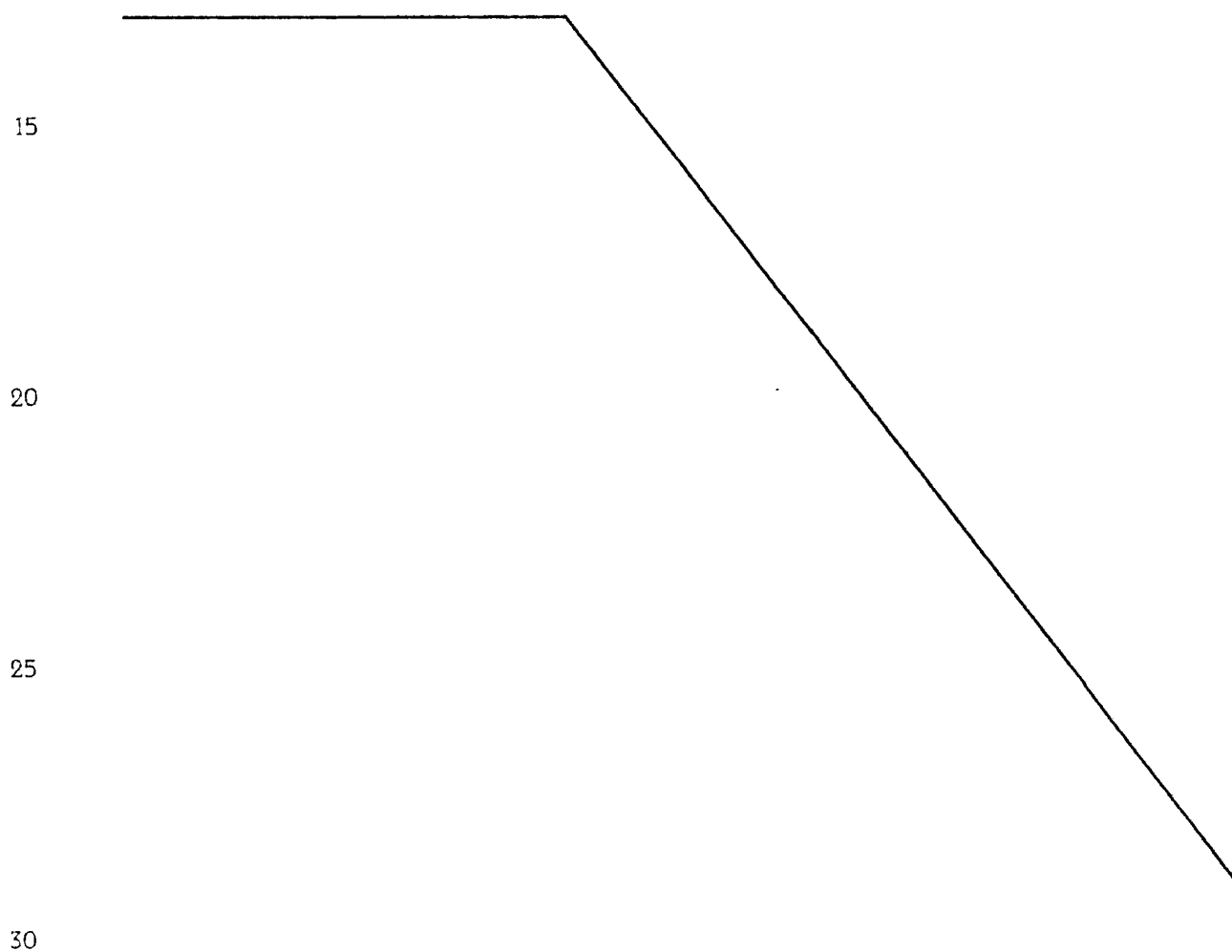
15

20

25

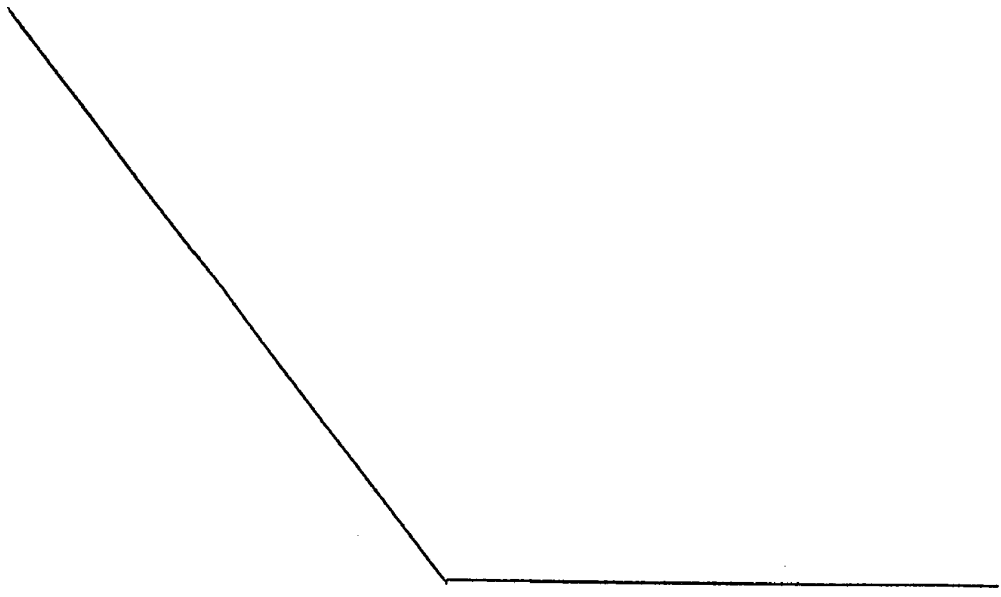
30

|    | <u>Ej.</u> | <u>Mercaptano</u>         | <u>Mercaptano</u>        | <u>Isocianato</u>       | <u>Isocianato</u>           |
|----|------------|---------------------------|--------------------------|-------------------------|-----------------------------|
| 1  | 15         | n-Butilmercap-<br>tano    | Metilmercaptano          | Isocianato de<br>etilo  | Isocianato de<br>metilo     |
| 5  | 16         | Metilmercaptano           | Metilmercaptano          | Isocianato de<br>alilo  | Isocianato de<br>metilo     |
|    | 17         | But-2-enilmer-<br>captano | Metilmercaptano          | Isocianato de<br>metilo | Isocianato de<br>metilo     |
| 10 | 18         | Metilmercap-<br>tano      | Isopropilmercap-<br>tano | Isocianato de<br>alilo  | Isocianato de<br>isopropilo |





| ato         | Isocianato                  | Producto   |
|-------------|-----------------------------|--|
| ato de<br>o | Isocianato de<br>metilo     | N-(etilcarbamoiloxi)-<br>N'-(metilcarbamoil-<br>oxi)ditioloxalimida<br>to de btilo y meti-<br>lo |
| ato de<br>o | Isocianato de<br>metilo     | N-(alilcarbamoiloxi)-<br>N'-(metilcarbamoiloxi)<br>ditioloxalimidato<br>de dimetilo              |
| ato de<br>o | Isocianato de<br>metilo     | N,N'-bis(metilcarbamoil<br>oxi)ditiolaxalimida-<br>to de but-2-enilo y<br>metilo                 |
| ato de<br>o | Isocianato de<br>isopropilo | N-(alilcarbamoiloxi)-N'-<br>(isopropilcarbamoil-<br>oxi)ditioloxalimidato<br>de metilo           |





1

### EJEMPLO 19

Se prepara un polvo mojable mezclando 80 partes de N,N'-bis(metilcarbamoiloxi)ditioloxalimidato de dietilo con dos partes de ácido alquilnaftalensulfónico, sal sódica, una parte de ligninsulfonato sódico parcialmente desulfonado y 17 partes de sílice sintética. A continuación esta mezcla se micropulveriza hasta que prácticamente todas las partículas son de un tamaño inferior a 50 micras y después se vuelve a mezclar. El polvo resultante se moja y dispersa rápidamente en agua.

10

El polvo mojable del Ejemplo 19 se dispersa en agua a una concentración de 5 kg de polvo por 100 litros de agua. Esta dispersión se aplica a la superficie del suelo, de forma extendida, en una proporción suficiente para suministrar de 2 a 25 kg de ingrediente activo por hectárea de terreno tratado. Después de pulverizar la dispersión sobre la superficie del suelo, se mezcla con el mismo hasta una profundidad de 10 a 15 cm con una cultivadora giratoria u otro equipo de labranza.

15

Unas plantas de algodón cultivadas en el suelo infestado con el nematode de los nudos y de las raíces del sur (Meloidogyne incognita) presentan un desarrollo normal, libres de la inrección de nematodes cuando el suelo se trata en la forma descrita. Unas plantas de algodón cultivadas en un terreno similar pero no tratado presentan un escaso cre-

25



1 cimiento y dan una cosecha reducida debido a la infección  
con nematodos.

Pueden prepararse unos polvos mojables que permiten  
un control igualmente satisfactorio de los nematodos susti  
5 tuyendo el N,N'-bis(metilcarbamoiloxi)ditioloxalimidato de  
la formulación del Ejemplo 19 por cualquiera de los siguien  
tes compuesto de este invento:

N,N'-bis(metilcarbamoiloxi)ditioloxalimidato de dimetilo

10 N,N'-bis(metilcarbamoiloxi)ditioloxalimidato de di-isopro-  
pilo

N,N'-bis(etilcarbamoiloxi)ditioloxalimidato de dimetilo

EJEMPLO 20

Los ingredientes siguientes se formulan en forma de  
polvo mojable siguiendo el método del Ejemplo 19:

|    |  |           |
|----|--|-----------|
| 15 | N,N'-bis(metilcarbamoiloxi)ditioloxalimidato<br>de di-isopropilo | 70 partes |
|    | Condensado de alcohol laurílico con óxido de<br>polietileno      | 3 partes  |
|    | Ester oleílico de isetionato sódico                              | 2 partes  |
|    | Sílice de diatomáceas  | 25 partes |

20 La formulación resultante es adecuada para dispersión  
en aceite o agua para su aplicación al terreno.

Este polvo mojable se dispersa en agua a razón de 7  
kg de polvo mojable por 100 litros de agua. La suspensión  
resultante se pulveriza a razón de 400 litros por hectárea  
25 en unas parcelas de prueba dentro de un campo en Nueva York



1 que contiene nematodos de los nudos de la raíz del Norte  
(Meloidogyne hapla). Inmediatamente después de esta aplica-  
ción, el producto químico se mezcla a fondo con el suelo  
hasta una profundidad de 10 a 15 cm utilizando una cultiva-  
5 dora giratoria. Unas plantas de lechuga situadas en el te-  
rreno tratado quedan protegidas contra el ataque por los  
nematodos y se desarrollan bien produciendo una buena cose-  
cha de cogollos de gran calidad. Las lechugas plantadas en  
un suelo similar pero no tratado crecen mal y dan pocos co-  
10 golloos comercializables debido a los daños causados al sis-  
tema de raíces por el nematode de los nudos de la raíz del  
Norte.

El componente activo del Ejemplo 20 puede ser sustitui-  
do por cualquiera de los siguientes compuestos para dar una  
15 formulación igualmente satisfactoria:

N,N'-bis(metilcarbamoiloxi)ditioloxalimidato de dimetilo

N,N'-bis(alilcarbamoiloxi)ditioloxalimidato de dimetilo

N,N'-bis(metilcarbamoiloxi)ditioloxalimidato de dietilo

N,N'-bis(etilcarbamoiloxi)ditioloxalimidato de dimetilo

20

#### EJEMPLO 21

Se prepara una formulación por el método del Ejem-  
plo 20 pero sustituyendo el N,N'-bis(metilcarbamoiloxi)di-  
tioloxalimidato de di-isopropilo de dicho ejemplo por N,N'-  
bis(metilcarbamoiloxi)ditioloxalimidato de dimetilo como in-  
25 grediente activo.



1968

1           Esta formulación se agrega al agua a razón de 80 mg  
por litro y se utiliza como agua de trasplante en la pro-  
porción de 235 ml por cada planta de tabaco que se está co-  
locando en un campo infestado con el nematode de los nudos  
5 de la raíz del Sur (Meloidogyne incognita) y el nematode  
de la lesión de cabeza blanda (Pratylenchus brachyurus). Las  
plantas de tabaco tratadas desarrollan un extenso sistema de  
raíces esencialmente libres de nudos, crecen rápidamente y  
producen una buena cosecha. Las plantas de tabaco sin tratar  
10 crecen lentamente y producen poca hoja comercial:

#### EJEMPLO 22

Para el control simultáneo de los nematodes de los nu-  
dos de la raíz (Meloidogyne incognita) y de los hongos del  
suelo representados por Pythium sp. y Rhizoctonia sp., se  
15 aplica la formulación en polvo mojable del Ejemplo 21 en  
una pulverización que también contiene 1,4-dicloro-2,5-di-  
metoxibenceno. Para este tipo de aplicación, se agregan a  
100 litros de agua 2,4 kg de un compuesto activo de este in-  
vento y 4,8 kg de 1,4-dicloro-2,5-dimetoxibenceno activo.  
20 Esta mezcla se aplica como pulverización del suelo por apli-  
cación a una banda de 25 cm sobre el surco en el que se va  
a plantar el algodón. La proporción de aplicación en el sur-  
co es de 67,5 kg de ingrediente activo total (22,5 kg del  
compuesto de este invento y 45 kg de 1,4-dicloro-2,5-dime-  
25 toxibenceno) por hectárea de superficie efectivamente tra-



- 9 AGO 1958

1 hierba en la zona tratada desarrolla un sistema de raíces  
profundo y crece rápidamente, mientras que la hierba en una  
zona similar pero no tratada crece lentamente y desarrolla  
un sistema de raíces poco profundo debido al ataque por el  
5 nematode de aguijón.

EJEMPLO 24

Se prepara una formulación siguiendo el método del  
Ejemplo 20 pero empleando como ingrediente activo N,N'-bis  
(metilcarbamoiloxi)ditioloxalimidato de dietilo.

10 Esta formulación se echa en agua a razón de 2 g por  
litro. Unas bulbos de narciso infestados con el nematode  
de los bulbos y del tallo (Ditylenchus dipsaci) se sumer-  
gen en esta preparación diluída durante un periodo de 30 mi-  
nutos. La suspensión se agita frecuentemente durante este  
15 periodo. Los bulbos tratados plantados en el suelo se desa-  
rrollan produciendo una buena cosecha de flores cortadas y  
de nuevos bulbos. Unos bulbos infestados de forma similar  
que no son tratados crecen mal dando solamente pequeñas cose-  
chas de flores y bulbos.

EJEMPLO 25

20 Se prepara una formulación de acuerdo con el método  
del Ejemplo 20 pero empleando N,N'-bis(etilcarbamoiloxi)di-  
tioloxalimidato de dimetilo como ingrediente activo.

Esta formulación se echa en agua a razón de 10 g por  
25 litro. Las raíces y la parte inferior del tallo de unas plan



1       tas leñosas de invernadero que están infestadas con el  
nematode lanceolado (Hoplolaimus coronatus) se sumergen  
en esta suspensión durante 3 minutos de tal forma que se  
mantenga la suspensión agitada. Cuando se planta el mate-  
5       rial así tratado crece bien y tiene buen aspecto. Un mate-  
rial similar que no se ha tratado crece poco, tiene mal as-  
pecto y, en muchos casos, no sobrevive.

EJEMPLO 26

10       Se prepara un polvo mojable mezclando 25 partes de  
N,N'-bis(metilcarbamoiloxi)ditioloxalimidato de dimetilo,  
1       parte de dioctilsulfosuccinato sódico, 2 partes de lig-  
ninsulfonato sódico parcialmente desulfonado y 72 partes de  
arcilla de atapulgita. A continuación se micropulveriza es-  
ta mezcla hasta que prácticamente todas las partículas son  
15       de un tamaño inferior a 50 micras.

      Este polvo mojable se echa en agua y se pulveriza en  
parcelas seleccionadas en un campo de fresas que está inten-  
samente infestado con el nematode de las yemas y hojas, Aphe-  
lenahoides besseyi. La solución para pulverización contiene  
20       300 g de ingrediente activo en una composición de este inven-  
to por cada 100 litros de agua. La proporción de aplicación  
es tal que suministra 3 kg de ingrediente activo por hectá-  
rea de superficie. Todas las partes aéreas son mojadas por  
completo. Las plantas de fresa en las parcelas tratadas cre-  
25       cen bien y dan una buena cosecha. Por otra parte, en las por

10  
- 9 AGO 1958

1 ciones no tratadas del campo, las plantas son amarillas,  
crecen lentamente y producen una mala cosecha.

EJEMPLO 27

5 Se prepara un concentrado de polvo fino adecuado mezclando 80 partes de N,N'-bis(alilcarbamoiloxi)ditioloxalimido de dimetilo con 20 partes de talco micáceo. Esta mezcla se micropulveriza después hasta que prácticamente todas las partículas son de un tamaño inferior a 100 mallas. Este polvo fino concentrado puede ser diluido hasta la concentración deseada por el cliente utilizando talco micáceo u  
10 otros diluyentes para su aplicación en forma de polvo fino.

Este concentrado en polvo fino se prepara para su aplicación al terreno mediante adición de talco micáceo en cantidad suficiente para proporcionar un polvo fino final  
15 conteniendo 5 % del ingrediente activo. El polvo fino al 5 % resultante se espolvorea en surcos abiertos alternos, en los que ya están colocados los trozos de siembra, en un campo de caña de azúcar en Florida. El polvo fino se aplica en una proporción de 0,5 kg de ingrediente activo por cada 1000 metros  
20 lineales de surco. La corriente de polvo se dirige de forma que cubra tanto los lados del surco como el fondo. A continuación se cierran los surcos. Diez semanas después de la siembra los surcos tratados contienen una plantación llena de caña floreciente y bien desarrollada. Por otra parte, la  
25 caña de los surcos no tratados está poco desarrollada con un



1 aspecto pobre y amarillento debido a los daños causados  
a las raíces por los nematodos del tipo de nematodos lan-  
ceolados, Hoplolaimus sp., nematodos en espiral, Helicoty-  
lenchus sp. y nematodos del achaparramiento, Tylenchorhyn-  
5 chus sp.

EJEMPLO 28

Se prepara una mezcla seca constituida por 5 % de  
N,N'-bis(metilcarbamoiloxi)ditioloxalimidato de dimetilo  
y el resto yeso y sulfato amónico. Estos ingredientes se  
10 mezclan en una mezcladora de cemento y mientras prosigue la  
mezcla se pulveriza agua hasta que se forman bolas. Esta mez-  
cla en forma de bolas se seca, se machaca y se tamiza para  
separar los gránulos que tienen un tamaño de partícula com-  
prendido entre 20 y 60 mallas. Estos gránulos se desintegran  
15 fácilmente en agua y permiten una rápida liberación del in-  
grediente activo.

Estos gránulos de liberación rápida se aplican a ra-  
zón de 40 kg de ingrediente activo por hectárea en las par-  
celas de un campo, utilizando un esparcidor de fertilizante  
20 convencional. Después el material se introduce en el suelo  
por arado a disco. Las plantas de tabaco cultivadas en el  
suelo infestado con el nematode de la lesión, Pratylenchus  
brachyurus, y el nematode de los nudos de la raíz del Sur,  
Meloidogyne incognita, crecen bien y dan una buena cosecha  
25 prácticamente exenta de la infección por nematodos, cuando



1 el terreno se trata en la forma descrita. Las plantas de tabaco cultivadas en las parcelas no tratadas del mismo campo crecen lentamente y producen una hoja poco comercial.

EJEMPLO 29

5 Se disuelven en alcohol hirviendo 5 partes de N,N'-bis(alilcarbamoiloxi)ditioloxalimidato de dimetilo. Esta solución se pulveriza sobre 95 partes de gránulos de tusa de maíz de 30 a 60 mallas, en un tambor rotatorio, después de lo cual se evapora el alcohol.

10 Esta formulación granulada se aplica uniformemente a razón de 20 kg de ingrediente activo por hectárea en parcelas situadas en un campo infestado con el nematode de la remolacha azucarera, Heterodera schachtii. Esta aplicación se introduce en el suelo hasta una profundidad de 10 a 15 cm.

15 La remolacha azucarera cultivada después en las parcelas tratadas se desarrolla normalmente y está prácticamente exenta de la infestación causada por los nematodes. La remolacha cultivada en las parcelas no tratadas del mismo campo está deformada y produce una cosecha menor.

20

EJEMPLO 30

Una mezcla de 5 partes de N,N'-bis(etilcarbamoiloxi)-ditioloxalimidato de dimetilo y 1,25 partes de sílice fina sintética se micropulveriza y después se microniza. Este polvo se mezcla brevemente con 83,75 partes de vermiculita de 20 a 40 mallas en un tambor rotatorio. A continuación

25



1 se pulverizan 10 partes de etilenglicol sobre la mezcla  
activa de vermiculita para impedir la separación del pol-  
vo de esta última. Como agente de adherencia puede utili-  
zarse aceite mineral, óxido de nonilfenoxipolietileno u  
5 otro líquido fluído con volatilidad muy baja.

La formulación granulada preparada más arriba se  
aplica a razón de 0,25 kg de ingrediente activo por cada  
1000 metros lineales de surco en el surco abierto, al mis-  
mo tiempo que se colocan unas plantas de apio en un campo  
10 infestado con el nematode de lezna, Dolichodorus heteroce-  
phalus. Solamente se tratan surcos alternos con la formula-  
ción citada. Las plantas de apio de los surcos tratados  
crecen rápidamente y dan una buena cosecha. El sistema de  
raíces total de las plantas en los surcos tratados está  
15 exento de daños causados por el nematode, incluso aunque el  
tratamiento se limitó a la zona del surco. La protección de  
las raíces que crecen fuera del suelo realmente tratado se  
atribuye al movimiento sistémico del ingrediente activo de  
este invento dentro de las raíces de apio. Las plantas de  
20 apio de los surcos alternos no tratados están muy desmedra-  
das debido al ataque por el nematode de lezna.

Debe entenderse que los ejemplos anteriores se dan  
solamente con fines ilustrativos y que los materiales ac-  
tivos utilizados en ellos pueden ser sustituidos por otros  
25 compuestos de este invento.

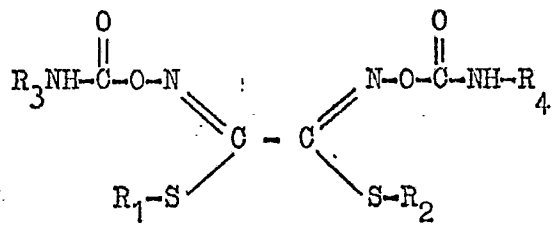


1

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir nuevos compuestos útiles como nematocidas de fórmula:

5



donde

10  $R_1$  y  $R_2$  son iguales o diferentes y son alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o alqueniilo de 3 a 4 átomos de carbono ; y

15  $R_3$  y  $R_4$  son iguales o diferentes y son hidrógeno, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, alqueniilo de 3 a 4 átomos de carbono o propargilo, caracterizado dicho procedimiento porque comprende hacer reaccionar

(A) una dihaloglioxima en un disolvente liquido inerte con bien (a) un equivalente molecular de un mercaptano de fórmula  $R_1\text{SH}$  seguido por la adición de una base suficiente para elevar el pH hasta 7, y después con un equivalente molecular de un mercaptano de la fórmula  $R_2\text{SH}$  seguido por la adición de una base suficiente para elevar el pH a 7, donde  $R_1$  y  $R_2$  son diferentes, y como se define mas arriba; o (b) un equivalente molecular de un mercaptano de fórmula  $R_1\text{SH}$  y un equivalente molecular de un mercaptano de fórmula  $R_2\text{SH}$  seguido por la adición de una base suficiente para



1969

- 1        elevar el pH hasta 7, donde  $R_1$  y  $R_2$  son iguales y como se definen anteriormente;
- (B) disolver o dispersar el producto alquilmertoglioxima de la etapa (A) en un disolvente o diluyente liquido, orgánico inerte;
- 5        (C) hacer reaccionar la alquilmertoglioxima con bien (a) un equivalente de un isocianato de la fórmula  $R_3NCO$  y después un equivalente de un isocianato de fórmula  $R_4NCO$ , donde  $R_3$  y  $R_4$  son diferentes y tal como se definen previamente;
- 10        o (b) un equivalente de un isocianato de la fórmula  $R_3NCO$  y un equivalente de un isocianato de fórmula  $R_4NCO$ , donde  $R_3$  y  $R_4$  son iguales y tal como se definen anteriormente; y
- (D) recuperar el producto de la reacción.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en la que los reactivos de mercaptano  $R_1SH$  y  $R_2SH$  son iguales y los reactivos de isocianato  $R_3NCO$  y  $R_4NCO$  son iguales.
- 15        3. El procedimiento según la reivindicación 2 en la que el mercaptano es mercaptano de metilo y el isocianato es isocianato de metilo.
- 20        4. El procedimiento según la reivindicación 2, en la que el mercaptano es mercaptano de metilo y el isocianato es isocianato de etilo.
5. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
- 25        "UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR NUEVOS COMPUESTOS UTILES COMO



1 NEMATOCIDAS".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva, que consta de cuarenta y ocho páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 9 de agosto de 1968.

BERNARDO UNGRIA

p.p.

10

15

20

25