

376253

28 ABR



P.- 43.923

File 904.866

U.S.S.N. 753.752

U.S.S.N. 841.142

Memoria descriptiva

| | |
|---------------|-----------|
| SECCION | |
| CLASIFICACION | |
| CLASE | A.01 C.07 |
| SUBCLASE | n c |

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY

entidad / de nacionalidad norteamericana.

con domicilio en 3 M Center, Saint Paul, Minnesota, Estados Unidos de América.

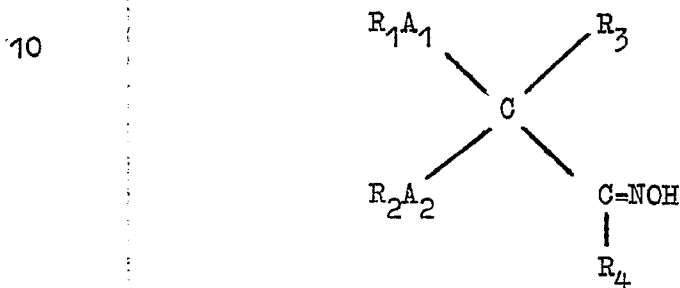
por: " UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR TIO-, SULFINIL-, SULFONIL-ALCANAL Y -ALCANONA OXIMAS S,S-SUSTITUIDAS Y CARBAMOILOXIMAS N-SUSTITUIDAS"

(Clase Internacional A01n C07c)



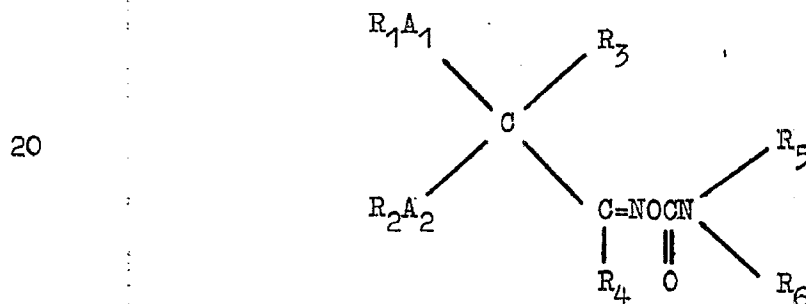
Esta Invención se refiere a un procedimiento para producir oximas de S,S-sustituídos 2,2-tio-, sulfinil- y sulfonil-alcanal y -alcanonas, y sus carbamiloxima-derivados N-sustituídos. Estos nuevos carbamiloxima-derivados poseen actividad insecticida, acaricida y nematocida.

La presente Invención proporciona compuestos de fórmula



15

y sus carbamiloxima-derivados, de fórmula



25 en donde A_1 y A_2 , se escogen, independientemente, del grupo constituido por uniones tio, sulfinilo y sulfonilo, R_1 , R_2 y R_3 se escogen, independientemente, del grupo constituido por alcoholilo y alquenilo que tienen hasta 4 átomos de carbono, o R_1 y R_2 tomados juntos, forman un grupo alcoholileno o alquenileno que tiene hasta 12 átomos de carbono, teniendo de 2 a 5 átomos de carbono en la cadena que

30
25.2.70.

376253



5 enlaza los átomos de azufre, R_4 es hidrógeno o alcoholilo de hasta 4 átomos de carbono, y R_5 y R_6 se escogen, independientemente, del grupo constituido por hidrógeno y radicales alcoholilo, cicloalifáticos, alcoxi y alquenilo, que tienen hasta unos 10 átomos de carbono, y solamente uno de R_5 y R_6 puede ser hidrógeno.

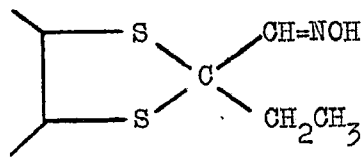
10 En los compuestos preferidos al presente, de esta Invención, R_3 es metilo o etilo, R_1 y R_2 , juntos, o bien contienen no más de 5 átomos de carbono o forman un eslabón alcoholileno que tiene 2 ó 3 átomos de carbono en la cadena que enlaza los átomos de azufre. R_4 es hidrógeno, R_5 es metilo o etilo y R_6 es hidrógeno. Tales compuestos son preferidos, dado que muestran un grado superior de actividad nematocida, aunque la totalidad de los compuestos aquí descritos tienen un cierto grado de acción nematocida.

15 Las oximas utilizadas como sustancias de partida en ambos procedimientos de síntesis, alternativos, antes descritos, pueden prepararse a partir de los aldehidos o cetonas correspondientes, mediante reacción con clorhidrato de hidroxilamina, en presencia de un aceptor de ácido, tal como el acetato potásico, en un disolvente adecuado, como el etanol.

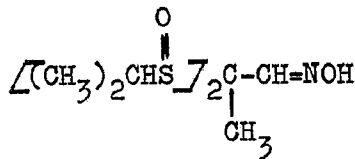
20 Algunas oximas que sirven de ejemplo, son las siguientes:

25 25.2.70.

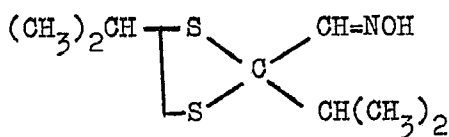
28



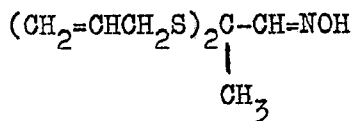
2-formil-2-etil-4,5-dimetil-1,3-ditiolanoxima



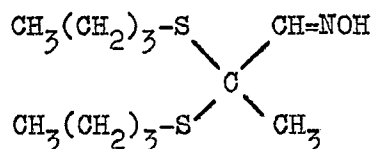
α,α-bis(isopropilsulfinil)propionaldehidoxima



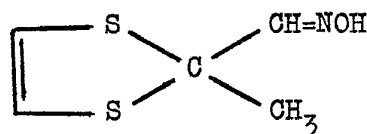
2-formil-2,4-diisopropil-1,3-ditiolanoxima



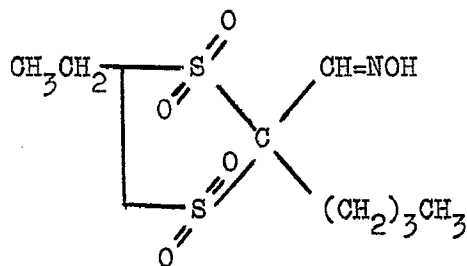
α,α-bis(aliltio)propionaldehidoxima



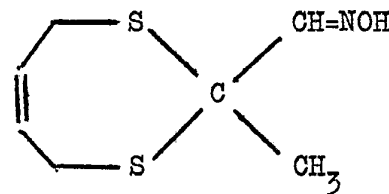
α,α-bis(n-butiltio)propionaldehidoxima



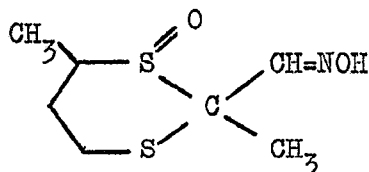
2-formil-2-metil-1,3-ditioloxima



tetraóxido de 2-formil-2-(n-butil)-4-etil-1,3-ditiolanoxima



5-formil-5-metil-4,6-ditiepinaoxima



monóxido de 2-formil-2,6-dimetil-1,3-ditianoxima

25.2.70.

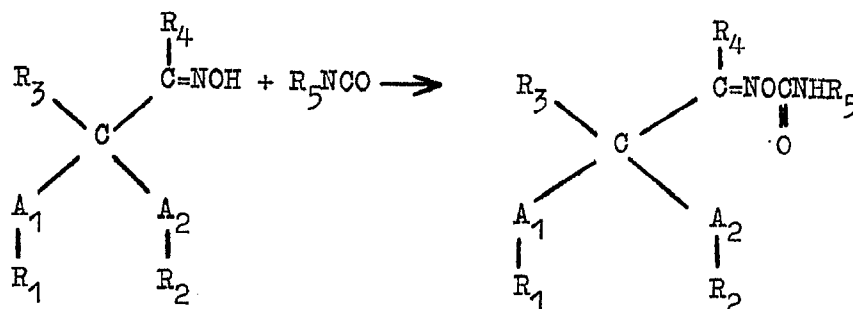
376253



Los aldehidos y cetonas, precursores, utilizados para preparar oximas útiles, pueden obtenerse mediante métodos conocidos en la técnica, por ejemplo, la reacción de alfa-cetoaldehidos con mercaptanos, como se describe por Tomas L. Fridinger, Ph.D Thesis, Universidad de Maryland, 1967 (se ha descubierto que esta reacción puede aplicarse, asimismo, a alfa-dicetonas), o la formación o alcanoilación de átomos de carbono ditio-sustituídos, en presencia de bases muy fuertes, como se describe por E.J. Corey y otros, Angewandte Chemie, Edición Internacional, 4, 1075 (1965).

Cuando la reacción de alfa-cetoaldehidos con mercaptanos, se aplica a alfa-dicetonas simétricas, solamente es posible un cetomercaptol isómero. Cuando esta reacción se aplica a alfa-dicetonas asimétricas, se obtienen mezclas isómeras de cetomercaptoles, que deben ser separadas.

Las carbamoiloximas de esta Invención, pueden prepararse por una diversidad de caminos, partiendo de las oximas correspondientemente sustituidas. Un camino de síntesis implica la adición de un isocianato a la oxima sustituida que tiene sustituyentes R_1 , R_2 , R_3 y R_4 , que corresponden al compuesto deseado, y se ilustra mediante la siguiente ecuación, en donde A_1 , A_2 , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 , tienen el significado anteriormente expuesto:



30
25.2.70.

28 FEB 1970



La adición de isocianato puede efectuarse, por lo general, poniendo en contacto la oxima con el isocianato en un disolvente orgánico inerte, y, preferentemente, en presencia de una amina terciaria como catalizador. La reacción debe efectuarse a temperaturas comprendidas entre unos 10°C y unos 130°C, y se lleva a cabo, de preferencia, entre la temperatura ambiente y 80°C. Por lo general, se evitan las temperaturas sustancialmente superiores a unos 130°C, a la vista de la sensibilidad a la temperatura de la carbamoiloxima producida. La presión de trabajo debe estar comprendida entre 1 atmósfera, aproximadamente, y unas 10 atmósferas, preferentemente entre 1 atmósfera, aproximadamente, y unas 3 atmósferas, y depende de la concentración y de la presión de vapor del isocianato volátil, a la temperatura de la reacción. Los disolventes orgánicos inertes que pueden emplearse en la reacción, son aquellos inertes a los isocianatos en general, es decir, aquellos que carecen de radicales tales como radicales hidroxí o amino. Constituyen disolventes ilustrativos, cetonas tales como la acetona, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, tales como hexano, heptano, octano, benceno, tolueno, y semejantes, y otros tales como el éter dietílico, el éter etil propílico y semejantes. Por lo general, son suficientes cantidades de dicho catalizador de amina terciaria, comprendidas entre el 0,1 y el 1,0 por ciento en peso, aproximadamente, del material de partida que comprende un isocianato y la oxima. Son útiles, a este propósito, aminas terciarias alifáticas y/o aromáticas, por ejemplo, la dimetilanilina, la trieti

25.2.70.

28 FEB.



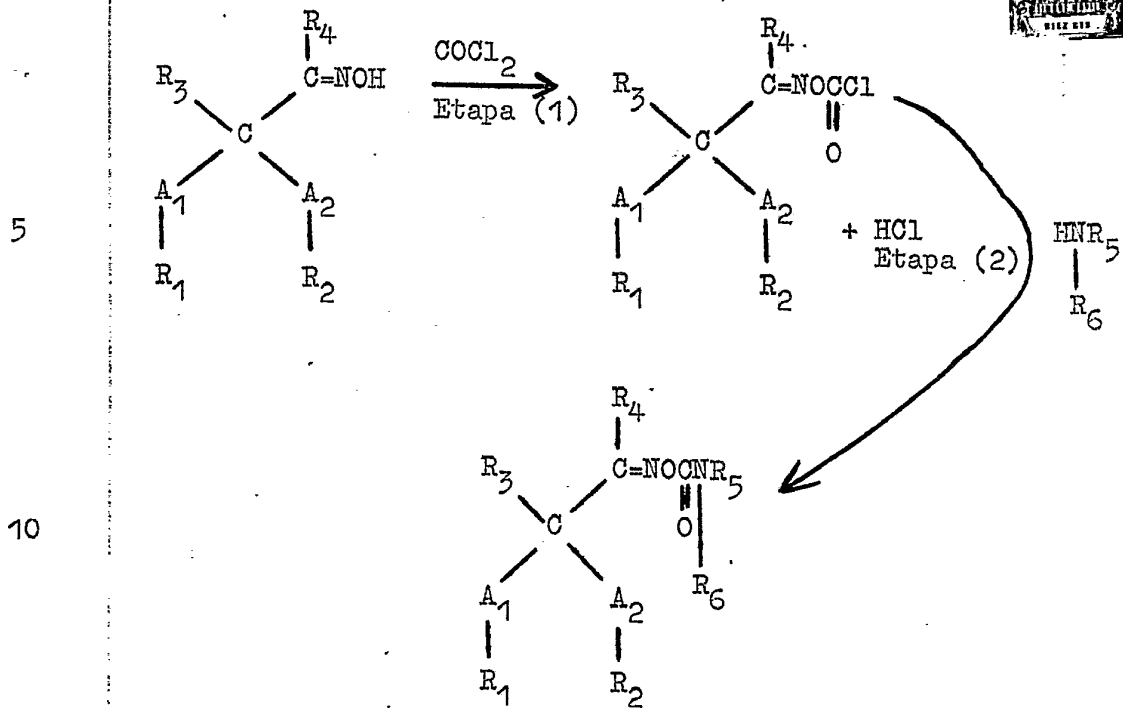
5 lamina o semejantes. La relación molar de isocianato a oxima puede oscilar entre 0,25:1, aproximadamente, y 2:1, aproximadamente, pero, de preferencia, se emplea una cantidad equimolecular o un ligero exceso del isocianato, para asegurar el que la oxima reaccione completamente. El tiempo de reacción puede variar desde unos 5 minutos hasta unos 7 días, pero normalmente, operando en la zona de temperaturas preferida, son suficientes para la reacción completa, tiempos de reacción comprendidos entre media hora, aproximadamente, y unas 5 horas.

10 El producto de carbamoiloxima formado, bien un sólido o un líquido oleoso, puede recuperarse desde la mezcla de reacción, mediante medios conocidos en la técnica, por ejemplo, destilación en vacío para eliminar el disolvente y el isocianato en exceso.

15 Otro camino de síntesis lleva consigo la reacción de una oxima sustituida, con fosgeno, para formar el cloroformiato, que a su vez se hace reaccionar con un compuesto que contiene una función amina reactiva (-NH), como una amina primaria o secundaria, hidroxilaminas sustituidas y semejantes, para dar el deseado carbamato de oxima de esta Invención. La síntesis se ilustra mediante las siguientes ecuaciones en las que A_1 , A_2 , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y R_6 son como se ha indicado anteriormente:

25.2.70.

28 FEB.



15 En la etapa (1) anterior, una solución del compuesto de oxima, por ejemplo en éter etílico, se añade convenientemente con lentitud, a una solución de fosgeno en tolueno, éter etílico u otro disolvente orgánico adecuado, en presencia de un aceptor de ácido clorhídrico, tal como una amina adecuada, por ejemplo, la dimetilani-
 20 na. La reacción puede llevarse a cabo a una temperatura comprendida entre -30°C y unos 40°C, pero se encuentra, por lo general, que tiene lugar de la forma más ventajosa entre -10°C y la temperatura ambiente. La reacción es ligeramente exotérmica, por lo que es necesario, habitual-
 25 mente, algo de refrigeración exterior, para mantener la temperatura dentro de la zona deseada. La mezcla de reacción puede lavarse con agua para eliminar el clorhidrato de la amina que constituye un sub-producto, y la capa orgánica que contiene el cloroformiato (IV) puede utilizarse para las reacciones siguientes. La adición del reacti-

30
25.2.70.

376253



vo que contiene una función amina reactiva, etapa (2) anterior, se efectúa en presencia de disolventes para dicho reactivo, tales como agua, dioxano, tolueno o cloroforno, a temperaturas comprendidas entre unos -40°C y unos 80°C y, preferentemente, a temperaturas inferiores a unos 40°C, tanto más cuanto que la reacción tiene lugar suavemente a temperaturas bajas y es tan rápida a temperaturas por encima de 40°C que pueden tener lugar pérdidas de reactivos de bajo punto de ebullición, así como alguna descomposición.

Los compuestos enlazados por sulfinilo y sulfonylo, de la presente Invención, se preparan oxidando los correspondientes compuestos carbamoiloxima enlazados por sulfuro, de la Invención, con soluciones diluidas de ácido peracético, o con metaperyodato sódico. Alternativamente, la etapa de oxidación puede efectuarse utilizando los intermedios alcanal, alcanona u oxima, empleando condiciones selectivas, conocidas en la técnica, Puede ser deseable, o aun necesario, proteger el grupo carbonilo de la oxidación, por ejemplo, formando el acetal o cetal.

La Invención se comprenderá, además, con referencia a los siguientes ejemplos, ilustrativos y no limitativos, en los que todas las partes están en peso, a menos que se indique otra cosa. Todos los puntos de fusión indicados están sin corregir.

Ejemplo 1

N-metilcarbamato de α,α -bis(metiltio)propionaldehidoxima.

Se añaden 11,6 g (0,1 moles) de N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, a 71,5 ml de n-butillitio 1,4 N,

30
25.2.70.

376253

28F



en hexano, a -20°C . Se añaden gota a gota a esta mezcla 12,2 g (0,1 moles) de dimetilditioacetal de acetaldehído. Después de 2 horas se añaden gota a gota, 8,05 g (0,11 moles) de dimetilformamida. Se deja que la mezcla se caliente a temperatura ambiente y se agita durante la noche. Se vierte la mezcla en 200 ml de agua, se acidifica y se extrae con 75 ml de hexano tres veces. Los extractos reunidos se lavan con 100 ml de hidróxido potásico al 2 por ciento y 50 ml de agua dos veces, se seca sobre sulfato magnésico y se evapora en vacío. El residuo pesa 9,95 g. El espectro infrarrojo del producto concuerda con la estructura atribuida al α,α -bis(metiltio)propionaldehído.

9,95 g (55 milimoles) de α,α -bis(metiltio)propionaldehído, 6,47 g (66 milimoles) de acetato potásico y 4,58 g (66 milimoles) de clorhidrato de hidroxilamina, se calientan a reflujo durante 3 horas en 80 ml de etanol. Se separa el cloruro potásico por filtración y se evapora el filtrado hasta casi sequedad. La adición de hielo hace precipitar un sólido cremoso que se recoge por filtración. El espectro infrarrojo concuerda con la estructura atribuida a la α,α -bis(metiltio)propionaldehidoxima.

Se disuelven en 30 ml de cloroformo cuatro gotas de trietilamina y 3,8 g (23 milimoles) de α,α -bis(metiltio)propionaldehidoxima. Se añade, gota a gota, con agitación 5,24 g (92 milimoles) de isocianato de metilo en 10 ml de cloroformo. Se calienta la mezcla a reflujo durante dos horas y después se evapora en vacío. El aceite residual se tritura con una mezcla de hexano y benceno (50/50). El sólido se recrystaliza en hexano/benceno (50/50) y el producto tiene un punto de fusión de $62-65^{\circ}\text{C}$. Su

25.2.70.

28 FEB



espectro infrarrojo y su espectro de resonancia magnética de protón, concuerda con la estructura atribuida al compuesto carbamoiloxima deseado.

Análisis para $C_7H_{14}N_2O_2S_2$:

5

Calculado : C, 37,8; H, 6,3; N, 12,6

Encontrado: C, 38,1; H, 6,1; N, 12,4.

Utilizando el procedimiento del Ejemplo 1, se obtienen los productos de la tabla siguiente, empleando, como reactivos, isocianatos que pueden adquirirse comercialmente.

10

25.2.70.

376253

25.2.70.

TABLA I

| Ejemplo No | Reactivos | | Producto |
|---------------|---|--------------------------------|---|
| | Oxima | Isocianato | |
| 2 | α, α -bis(metiltio)- propionaldehidoxima | Isocianato de n-butilo | N-n-butiltiocarbamato de α, α -bis(metiltio)-propionaldehidoxima. |
| 3 | " | Isocianato de alilo | N-alilcarbamato de α, α -bis(metiltio)-propionaldehidoxima. |
| 4 | " | Isocianato de etilo | N-etilcarbamato de α, α -bis(metiltio)-propionaldehidoxima. |
| 5 | " | Isocianato de ciclo- hexilo | N-ciclohexilcarbamato de α, α -bis(metiltio)-propionaldehidoxima. |

28 FEB 1970



376253



2813

Ejemplo 6

N,N-dimetilcarbamato de 2-formil-2-metil-1,3-ditiolanoxi-
ma.

5 Una mezcla agitada de 360,3 g de una solución
acuosa al 40 por ciento de aldehído pirúvico (2,0 moles),
179 g (1,90 moles) de 1,2-etanoditiol, 600 ml de benceno
y 2,0 g de ácido p-toluensulfónico, hidrato, se calienta
a reflujó durante 4 horas, en cuyo tiempo se separan en
10 un colector de Dean-Stark unos 175 ml de agua. La solución
de color pardo oscuro, se agita durante 6 horas a tempera-
tura ambiente y se vierte después en 300 ml de éter dietí-
lico. Esta solución se lava con 500 ml de solución al 5
por ciento de bicarbonato sódico, después con 500 ml de
15 agua y se seca sobre sulfato magnésico. La solución dese-
cada se somete a destilación fraccionada bajo vacío de
una trompa de agua y se examina mediante análisis infra-
rojo la fracción que hierve entre 105 y 108°C. El espec-
tro de la fracción concuerda con la estructura del 2-for-
mil-2-metil-1,3-ditiolano.

20 Análisis para $C_5H_8OS_2$

Calculado : C, 40,5; H, 5,4.

Encontrado: C, 40,7; H, 5,6.

25 Empleando el método general descrito, se pre-
paran, partiendo de sustancias de partida conocidas, los
siguientes derivados de compuestos α -dicarbonílicos, úti-
les como intermedios para la preparación de las óximas in-
termedias, de la presente Invención. Estos intermedios se
identifican por sus métodos de síntesis y sus espectros
infrarrojos.

30
25.2.70.

2-formil-2-metilciclohexano-1,3-ditiolano,

28 FEB 1970



5

2-formil-2,4,6-trimetil-1,3-ditiano,
2-formil-2-metil-1,3-ditiano,
2-formil-2,4-dimetil-1,3-ditiolano,
2-formil-2,5-dimetilbenzo-1,3-ditiolano,
2-formil-2-metil-4-fenil-1,3-ditiolano,
2-formil-2,4-dimetil-1,3-ditiano,
4-etil-2-formil-2-metil-1,3-ditiolano,
2-acetil-2-metil-1,3-ditiolano,
2-acetil-2,4-dimetil-1,3-ditiolano, y
2-etil-2-propionil-1,3-ditiolano.

10

Una mezcla agitada de 162,4 g (1,1 moles) de 2-formil-2-metil-1,3-ditiolano, 83,4 g (1,2 moles) de clorhidrato de hidroxilamina, 117,8 g (1,2 moles) de acetato potásico y 1,0 litros de etanol-agua (1:1) se calienta a reflujo durante 6 horas, y se enfría después, durante la noche, en un frigorífico. Se recogen por filtración cristales blancos de la 2-formil-2-metil-1,3-ditiolanoxima, se lavan con una solución fría de etanol-agua (1:1), (200 ml), y se seca en vacío. Punto de fusión, 104-106,5°C.

15

20

Análisis para $C_5H_9NOS_2$

Calculado : C, 36,8; H, 5,6; N, 8,6

Encontrado: C, 37,0; H, 5,5; N, 8,3.

Empleando el método general descrito, se preparan, partiendo de los compuestos antes indicados en el Ejemplo 6, las siguientes oximas, intermedias, de la presente Invención

25

2-formil-2-metilciclohexano-1,3-ditiolanoxima,
2-formil-2,4,6-trimetil-1,3-ditianoxima,
2-formil-2-metil-1,3-ditianoxima,
2-formil-2,4-dimetil-1,3-ditiolanoxima,

30

25.2.70.

28 FEB



5
2-formil-2,5-dimetilbenzo-1,3-ditiolanoxima,
2-formil-2-metil-4-fenil-1,3-ditiolanoxima,
2-formil-2,4-dimetil-1,3-ditioxima,
4-etil-2-formil-2-metil-1,3-ditiolanoxima,
2-acetil-2-metil-1,3-ditiolanoxima,
2-acetil-2,4-dimetil-1,3-ditiolanoxima, y
2-etil-2-propionil-1,3-ditiolanoxima.

10
A una solución fría (0-5°C), agitada, de 24 g de N,N-dimetilanilina (0,2 moles) y 200 ml de éter dietílico, bajo atmósfera de nitrógeno; y protegida por un condensador de Hielo Seco, se añaden, burbujeando, 22 g (0,22 moles) de fosgeno gaseoso. A medida que la solución se hace opalina, se añaden gota a gota, mientras se mantiene la temperatura de la reacción entre -5 y + 5°C, 32,6 g (0,20 moles) de la oxima del 2-formil-2-metil-1,3-ditiolano disueltos en 200 ml de éter dietílico. Una vez concluida la adición, la mezcla de reacción se agita durante una hora más a 0°C, y después se filtra. El filtrado incoloro se reduce, en volumen, hasta 240 ml.

20
A una porción de 80 ml de este filtrado, mantenida entre 0 y 5°C se añaden gota a gota, agitando, 9,0 g (0,20 moles) de dimetilamina. Se agita esta solución durante una hora más a 0°C, y el producto sólido, blanco, se separa por filtración. Por recristalización a partir de n-hexano se obtienen cristales blancos de punto de fusión 75 - 76°C. El espectro infrarrojo del compuesto concuerda con la estructura de N,N-dimetilcarbamato 2-formil-2-metil-1,3-ditiolanoxima.

Ejemplo 7

30
25.2.70. Oxima del 4-butil-2-formil-2-metil-1,3-ditiolano, N,N-dime-

28 FEB 1968



tilcarbamato.

Empleando el procedimiento del Ejemplo 6 y reemplazando el 2-formil-2-metil-1,3-ditiolano con 4-butil-2-formil-2-metil-1,3-ditiolano, se obtiene el producto deseado, como indica el análisis espectral infrarrojo, en forma de cristales blancos, cuando se recristaliza a partir de n-hexano.

Ejemplo 8

N-metilcarbamato de 2-formil-2-metil-1,3-ditiolanoxima.

A una solución agitada de 2-formil-2-metil-1,3-ditiolanoxima (81,6 g, 0,50 moles), 1,0 ml de trietilamina y 50 ml de acetona, se añaden 30,8 g (0,54 moles) de isocianato de metilo en 50 ml de acetona. Esta mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 12 horas, se enfría y filtra. El volumen de la solución se reduce a unos 250 ml por evaporación bajo vacío. El producto se obtiene en forma de sólido blanco y se recristaliza a partir de acetona. Punto de fusión 122-124°C. El espectro infrarrojo concuerda con la estructura asignada.

Análisis para $C_7H_{12}N_2O_2S_2$

Calculado : C, 38,2; H, 5,5.

Encontrado: C, 38,0; H, 5,4;

Empleando el procedimiento del Ejemplo 8, se obtienen los productos de la siguiente Tabla, utilizando, como reactivos, isocianatos disponibles comercialmente.

Las oximas pueden prepararse como en el Ejemplo 6.

376253

25.2.70.

25.2.70.

TABLA II

| Ejem. Nº | Reactivos | | Producto |
|-------------|--|--------------------------------|--|
| | Oxima | Isocianato | |
| 9 | 2-formil-2-metil-1,3-di-tiolanoxima | Isocianato de etilo | N-etilcarbamato de 2-formil-2-metil-1,3-di-tiolanoxima, P.F. 122-125ºC. |
| 10 | " | Isocianato de <u>n</u> -butilo | N-n-butilcarbamato de 2-formil-2-metil-1,3-ditiolanoxima, P.F. 67-70ºC. |
| 11 | " | Isocianato de alilo | N-alilcarbamato de 2-formil-2-metil-1,3-ditiolanoxima, P.F. 53-54ºC. |
| 12 | 2-formil-2-metil-1,3-diti-anoxima, P.F. 145 - 147,5ºC. | Isocianato de metilo | N-metilcarbamato de 2-formil-2-metil-1,3-ditianoxima, P.F. 96-99ºC. |
| 13 | 2-formil-2,4-dimetil-1,3-ditiolanoxima, P.F. 63-65ºC. | Isocianato de metilo | N-metilcarbamato de 2-formil-2,4-dimetil-1,3-ditiolanoxima, P.F. 73-76ºC. |
| 14 | 2-formil-2,4,6-trimetil-1,3-ditianoxima | Isocianato de metilo | N-metilcarbamato de 2-formil-2,4,6-trimetil-1,3-ditianoxima, P.F. 45-50ºC. |
| 15 | 2-formil-2-metilciclohexano-1,3-ditiolanoxima | Isocianato de metilo | N-metilcarbamato de 2-formil-2-metilciclohexano-1,3-ditiolanoxima, P.F. 132-134ºC. |
| 16 | 2-formil-2-metil-1,3-ditiolanoxima | Isocianato de terc-butilo | N-terc-butilcarbamato de 2-formil-2-metil-1,3-ditiolanoxima, P.F. 84-86ºC. |



376253

25.2.70.

TABLA II (Continuación)

| Ejem. No | Oxima | Reactivos | Isocianato | Producto |
|----------|---|----------------------|----------------------|--|
| 17 | 2-formil-2,5-dimetilbenzo-1,3-ditiolanoxima | Isocianato de metilo | Isocianato de metilo | N-metilcarbamato de 2-formil-2,5-dimetilbenzo-1,3-ditiolanoxima. P.F. 125-127°C. |
| 18 | 2-formil-2-metil-4-fenil-1,3-ditiolanoxima | Isocianato de metilo | Isocianato de metilo | N-metilcarbamato de 2-formil-2-metil-4-fenil-1,3-ditiolanoxima, P.F. 129-132°C. |
| 19 | 2-formil-2,4-dimetil-1,3-ditianoxima | Isocianato de metilo | Isocianato de metilo | N-metilcarbamato de 2-formil-2,4-dimetil-1,3-ditianoxima, P.F. 106-107°C. |
| 20 | 4-etil-2-formil-2-metil-1,3-ditiolanoxima | Isocianato de metilo | Isocianato de metilo | N-metilcarbamato de 2-etil-2-formil-2-metil-1,3-ditiolanoxima. |
| 21 | 2-acetil-2-metil-1,3-ditiolanoxima | Isocianato de metilo | Isocianato de metilo | N-metilcarbamato de 2-acetil-2-metil-1,3-ditiolanoxima, P. F. 107-109°C. |
| 22 | 2-acetil-2,4-dimetil-1,3-ditiolanoxima | Isocianato de metilo | Isocianato de metilo | N-metilcarbamato de 2-acetil-2,4-dimetil-1,3-ditiolanoxima, P.F. 89-92°C. |

28 FEB 1970



376253

Ejemplo 23

N-metilcarbamato, S,S'-bisdióxido de 2-formil-2-metil-1,3-ditiolanoxina.

5 A una solución fría (0-5°C), agitada, de N-me
tilcarbamato de 2-formil-2-metil-1,3-ditiolanoxima, (4,4
g, 0,02 moles) en ácido acético glacial (75 ml), se añade
gota a gota solución de peróxido de hidrógeno al 30 por
10 ciento (18,1 g, 0,16 moles). La solución se calienta después
a reflujo durante 2,5 horas. A continuación se añaden 75
ml de agua y la solución se enfría lentamente. Se separan
cristales blancos que se recogen por filtración; Punto de
fusión, 155°C (con descomposición). El espectro infrarro-
jo concuerda con la estructura asignada.

Ejemplo 24

15 N-metilcarbamato, S-óxido de 2-formil-2-metil-1,3-ditiola-
noxima.

A una solución fría (0-5°C) de N-metilcarbama
to de 2-formil-2-metil-1,3-ditiolanoxima, (4,4 g 0,02 mo-
les) en metanol (100 ml), se añaden 4,3 g (0,02 moles) de
20 metaperyodato sódico, en 50 ml de agua. Se necesita refri-
geración externa para mantener la temperatura a 0-5°C. La
mezcla se agita en frío durante 4 horas, se deja entonces
que se caliente hasta la temperatura ambiente, y el sólido
blanco se elimina por filtración. El filtrado se con-
25 centra en vacío, obteniéndose un aceite que solidifica
lentamente. Por recristalización a partir de acetato de
etilo: benceno (1:1) se obtienen cristales de color beige,
Punto de fusión 96-97°C (descompone). El espectro infra-
rojo de este compuesto concuerda con la estructura asig-
nada.

30
25.2.70.



Ejemplo 25

N-metilcarbamato, S,S'-dióxido de 2-formil-2-metil-1,3-ditiolanoxima.

5 A una solución fría (0-5°C), agitada, de N-metilcarbamato de 2-formil-2-metil-1,3-ditiolanoxima, (4,4 g, 20 milimoles) en metanol (150 ml) se añade gota a gota durante quince minutos una solución de 9,0 g (42 milimoles) de metaperyodato sódico en 100 ml de agua. Se forma un precipitado blanco. La mezcla se agita en frío (5-10°C) durante 45 minutos y se filtra. El filtrado se evapora en vacío, eliminando el disolvente. El residuo se extrae tres veces con cloroformo (porciones de 50 ml), se desecan los extractos sobre sulfato magnésico, y se elimina el cloroformo en vacío. Se añade al residuo éter dietílico, y después se elimina en vacío. Se añaden al residuo cloroformo y hexano y se calienta la mezcla. El producto, N-metilcarbamato, S,S'-dióxido de 2-formil-2-metil-1,3-ditiolanoxima, Punto de fusión, 126°C (con descomposición), sólido de color canela, se separa por filtración. Enfriando el filtrado se obtiene una segunda cristalización de producto.

Análisis para $C_7H_{13}N_2O_4S_2$:

Calculado : C, 33,3; H, 4,8; N, 11,1

Encontrado: C, 33,0; H, 4,8; N, 11,0

25 Los derivados de carbamoiloxima de la Invención, se ensayan para comprobar la actividad nematocida mediante un método de ensayo tipo, utilizando raíces de plantas de tomate, infectadas con nematodos (Meloidogyne incognita, var. acrita). Se ensayan para comprobar su actividad acaricida mediante un método de ensayo tipo, uti-

30
25.2.70.

28 FEB 1970



lizando plantas de algodón infectadas con Tetranychus telarium y para comprobar su actividad insecticida utilizando moscas (Musca domestica) y larvas de mosquito (Aedes aegypti).

5 Se encontró que los compuestos siguientes tenían un grado de actividad como nematocidas, acaricidas o insecticidas, particularmente elevado:

N-metilcarbamato de 2-formil-2-metil-1,3-ditiolanoxima,

10 N-metilcarbamato de 2-formil-2-metil-1,3-ditianoxima,

N-metilcarbamato de 2-formil-2,4-dimetil-1,3-ditiolanoxima.

15 Aún cuando la totalidad de las carbamoiloximas que caen dentro de la extensión de la presente Invención, como se ha indicado en la fórmula general antes expuesta, exhiben alguna actividad nematocida o insecticida, ha de comprenderse que algunos son más eficaces que otros. Los compuestos enumerados son ejemplos de realizaciones preferentes, que muestran elevada actividad, en especial
20 como nematocidas.

Los compuestos estudiados en esta Invención pueden utilizarse como insecticidas, acaricidas y nematocidas, según métodos conocidos de los expertos en la materia. Las composiciones pesticidas que contienen los compuestos como sustancia tóxica, comprenden, habitualmente,
25 un excipiente o diluyente, o bien líquido o sólido.

Los concentrados líquidos pueden prepararse disolviendo uno de estos compuestos en un disolvente tal como la acetona o el xileno, y dispersando los tóxicos en
30

25.2.70.

376253



agua con ayuda de agentes tenso-activos adecuados, es de cir, agentes dispersantes y emulgentes.

La elección del agente dispersante y del emulgentes, así como la cantidad empleada, viene dictada por la naturaleza de la composición y la capacidad del agente para facilitar la dispersión de la sustancia tóxica. Por lo general, es deseable emplear una cantidad del agente tan pequeña como sea posible, en concordancia con la dispersión deseada de la sustancia tóxica en la pulverización, para que la lluvia no vuelva a emulsionar el tóxico después de aplicado a la planta, y lo quite de la planta. Pueden emplearse agentes tenso-activos no-iónicos, aniónicos o catiónicos, por ejemplo, los productos de condensación de óxidos de alcoholeno con fenol y ácidos orgánicos, sulfonatos de alcohol arilo, alcoholes éteres complejos, compuestos de amonio cuaternario, y sustancias semejantes.

En la preparación de polvos humectables, o polvos, o composiciones granuladas, se dispersa el ingrediente activo en y sobre un excipiente sólido, apropiadamente dividido, como arcilla, talco, bentonita, tierra de diatomeas, carbón vegetal, gránulos de casaca de maíz, tierra de batán, y sustancias semejantes. En la formulación de los polvos humectables pueden incluirse los agentes tensioactivos antes citados así como lignosulfonatos.

La cantidad requerida de los tóxicos estudiados en la presente Invención puede aplicarse por Hectárea tratada con una cantidad de agua comprendida entre unos 3,78 y unos 756 litros o más, o con una cantidad de excipiente sólido inerte, o diluyente, comprendida entre unos

30
25.2.70.

2 FEB



2,25 y unos 225 kgs. La concentración en el concentrado líquido varía, habitualmente, desde el 5 al 30 por ciento en peso, y en las formulaciones sólidas desde el 2 al 80 por ciento en peso, aproximadamente. Las formulaciones se aplican en cantidades que contienen desde 0,28 a 17 kgs., aproximadamente, de sustancia tóxica activa, por hectárea.

Los pesticidas aquí estudiados evitan el ataque por insectos, ácaros y nematodos a plantas u otras sustancias a las que se aplican los pesticidas, y tienen una toxicidad residual elevada. Con respecto a las plantas, ellos tienen un elevado margen de seguridad por cuanto, cuando se emplean en cantidad suficiente para matar o repeler a los insectos, no queman o dañan a las plantas.

Los tóxicos son los suficientemente inertes desde el punto de vista químico para ser compatibles con, prácticamente, cualesquiera otros constituyentes de la fórmula de la pulverización, y pueden utilizarse en el terreno, sobre las semillas o las raíces de las plantas sin dañar ni a las semillas ni a las raíces, y por absorción o ascensión por la raíz, pueden matar las plagas que se alimentan sobre ellas. Además, sus propiedades son tales que ellos no son inaceptablemente peligrosos para el usuario.

Algunas de las nuevas oximas de esta Invención tienen acción depresora sobre el sistema nervioso central, tal como relajación y sedación muscular.

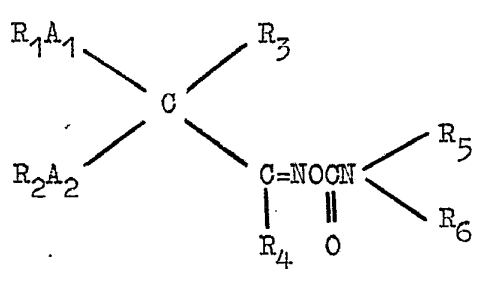
25.2.70.



REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1.- Un procedimiento para producir tio-, sulfinil-, sulfonil-alcanal y -alcanona oximas S,S-sustituídas y carbamoiloximas N-sustituídas, caracterizado por la fórmula



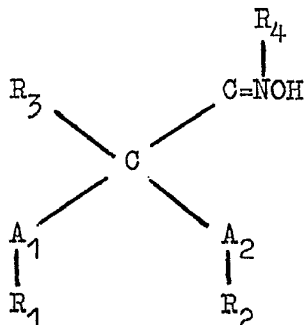
10 en la que A₁ y A₂ son independientemente seleccionados del grupo que consiste en enlaces de tio, sulfinil y sulfonil, R₁, R₂ y R₃ son independientemente seleccionados del grupo que consiste en alcoholo inferior y alquenilo inferior, R₁ y R₂ adoptan conjuntamente la forma de un grupo alcohileno o alquenileno que tiene hasta 12 átomos de carbono,

15 de los cuales de 2 a 5 átomos de carbono forman una cadena que enlaza los átomos de azufre, R₄ es hidrógeno o alcoholo inferior, y R₅ y R₆ son independientemente seleccionados del grupo que consiste en hidrógeno y radicales alcohilo, cicloalifáticos, alcoxi y alquenilo que tienen

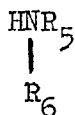
19
25.2.70.



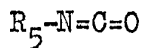
hasta 10 átomos de carbono aproximadamente, y solamente uno de los R_5 y R_6 puede ser hidrógeno, que comprende hacer reaccionar una oxima de fórmula



5 en la que A_1 , A_2 , R_1 , R_3 y R_4 son según se ha definido anteriormente, con fosgeno, en solución de disolvente inerte, para formar el cloroformiato, el cual, a su vez, es hecho reaccionar en una solución de disolvente inerte con un compuesto que tiene una función amino y que tiene la fórmula



10 en la que R_5 y R_6 son según se ha definido anteriormente; o que comprende hacer reaccionar la citada oxima en solución de disolvente inerte con un isocianato sustituido, de fórmula



en la que R_5 es según se ha definido anteriormente.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual la oxima es hecha reaccionar con fosgeno y un

15
25.2.70.
[Handwritten signature]

28 ABR 1972

compuesto que tiene una función amino.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, en el cual el compuesto que contiene la función amino es una amina primaria o secundaria.

5 4.- Procedimiento según la reivindicación 2, en el cual el compuesto que contiene la función amino es amoníaco.

10 5.- Procedimiento según la reivindicación 3, en el cual el compuesto que contiene la función amino es una hidroxilamina sustituida.

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el cual la oxima es hecha reaccionar con fosgeno y es empleado un aceptador de ácido.

15 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual la oxima es hecha reaccionar con un isocianato.

20 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, en el cual es utilizada una amina terciaria como catalizador.

9.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, en el cual A_1 y A_2 son grupos de enlaces -S-.

25 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el cual R_1 y R_2 forman conjuntamente un grupo de enlace de alcoholeno o alquenileno, que une los átomos de carbono.

11.- Un procedimiento para producir tio-, sulfinil-, sulfonil-alcanal y -alcanona oximas S,S-sustituidas y carbamoiloximas N-sustituidas.

30
21.4.72

28 ABR 1972



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

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

28 ABR 1972

5

Madrid,

P.A.

Alfonso de Elzaburu
Ministro del Interior

21.4.72
MCM

- 27 -

376253