

Case 6765/E

SECO  
CLAS. *6007* Ao  
SUBCLAS. *C* M



**379375**

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

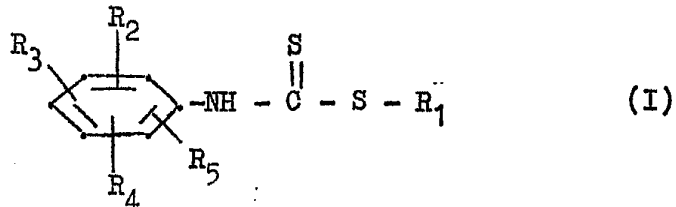
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DERIVADOS DEL ACIDO  
TIOCARBAMICO", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETA ANONYME  
residente en BASILEA (Suiza)

= 0 =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a derivados del ácido tio-  
carbámico, a su preparación y a su empleo para combatir a  
los insectos y a los representantes del orden Acarina. Los  
compuestos de este invento corresponden a la fórmula

5.



en la que

10.

$R_1$  representa radicales de alquilo, alquenilo o al-

379375



quinilo,

R<sub>2</sub> representa un radical de alquilo,  
R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> representan hidrógeno o halógeno

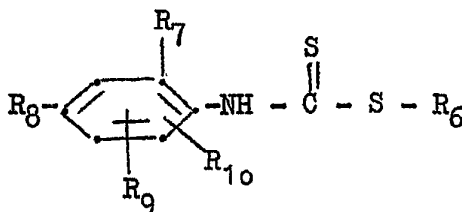
y

5. R<sub>5</sub> representa hidrógeno o un radical de alquilo.

Los radicales de alquilo, alqueno y alquino pueden ser lineales o ramificados, estar insustituídos o sustituídos, por ejemplo por halógeno o grupos de CN, OH y/o NH<sub>2</sub> o alquilamino, e interrumpidos por -O-, -S- ó -NH-.  
10. Estos radicales presentan de 1 a 10 átomos de carbono, pero en particular de 1 a 4. Por halógeno debe entenderse F, Cl, Br y J, pero en particular Cl y Br.

Compuestos que son especialmente aptos según este invento corresponden a la fórmula

15.



en la que

20.

R<sub>6</sub> representa radicales de alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> o alqueno de C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub>, sustituídos o insustituídos e interrumpidos por -S- ó -O-; en particular, radicales de halogenoalquilo o halogenoalqueno;

R<sub>7</sub> representa grupos de metilo o etilo;

25.

R<sub>8</sub> representa cloro o bromo;

y

R<sub>9</sub> y R<sub>10</sub> representan hidrógeno, cloro, bromo o alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>.

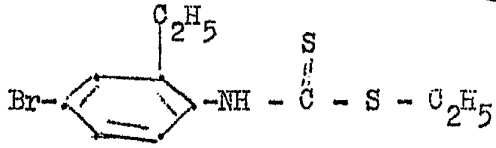
Como ejemplos de tales compuestos cabe aducir los

379375

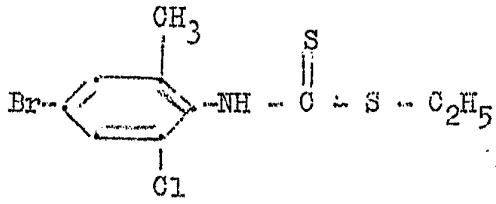


siguientes:

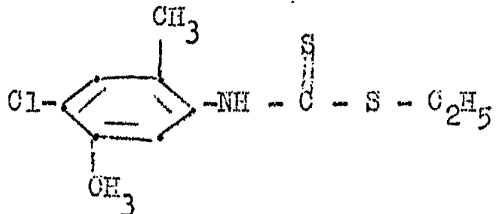
5.



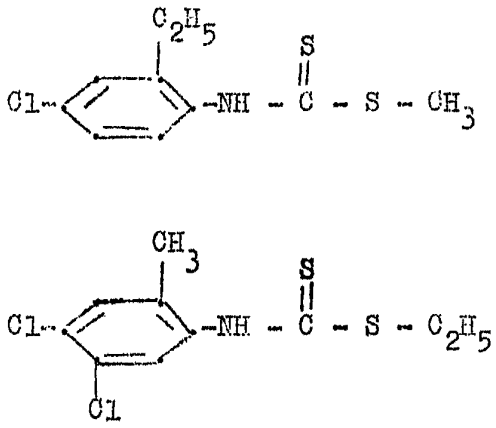
10.



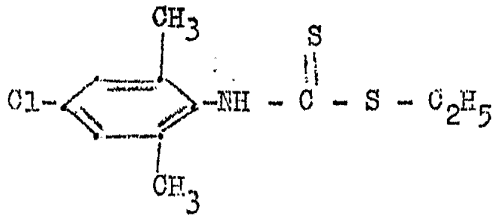
15.



20.



25.





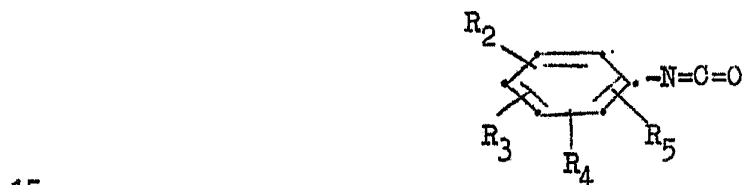
# 379375

Los compuestos de la fórmula (I) se preparan por métodos ya conocidos; por ejemplo, mediante reacción de una anilina de la fórmula



con sulfuro de carbono y esterificación consecutiva del ácido ditiocarbámico surgido, con un sulfato de dialquilo de la fórmula  $(R_1)_2SO_4$ , o mediante reacción de un isocianato de fenilo de la fórmula

10.



con un mercaptano de la fórmula  $R_1SH$ , en presencia de una pequeña cantidad de trietilamina.

En las fórmulas que se han expuesto antes,  $R_1$  a  $R_5$  tienen el mismo significado que se les ha atribuido en la fórmula I.

20.

Los compuestos de la fórmula (I) sirven para combatir a los insectos y a los representantes del orden Acarina, como por ejemplo, garrapatas y ácaros, lo mismo que todos sus estadios de desarrollo, como huevos, larvas y crisálidas. Particularmente ventajosa es su acción contra los ectoparásitos de los animales, como por ejemplo contra el Boophilus microplus; el Psoroptes ovis o el Dermanyssus gallinae, contra los pulgones de las plantas, en particular los cóccidos (Coccidae, Diaspididae), o contra el barrenó

25.

379375



del tallo del arroz (Chilo supressalis).

- 5, Las materias activas de la fórmula (I) pueden utilizarse solas o junto con un vehículo apropiado y/o materias suplementarias apropiadas. Los vehículos y las materias suplementarias pueden ser sólidos o líquidos y corresponden a las materias usuales en la técnica de las formulaciones, como, por ejemplo, materias naturales o regeneradas, disolventes, dispersantes, humectantes, fijadores, espesantes, aglutinantes y/o abonos. Asimismo pueden añadirse todavía otros compuestos de acción insecticida o acaricida, como, por ejemplo:
- 10,

DERIVADOS DE ACIDO FOSFORICO

- anhídrido de ácido bis-0,0-dietilfosfórico (TEPP)  
ditiopirofosfato de 0.0.0.0-tetrapropilo
15. fosfonato de dimetil(2.2.2-tricloro-1-hidroxietilo)  
(TRICHRORFON)  
fosfato de 1.2-dibromo-2.2-dicloroetilddimetilo (NALED)  
fosfato de 2.2-diclorovinildimetilo (DICHLORFOS)  
fosfato de 2-metoxicarbamil-1-metilvinildimetilo
20. (MEVINFOS)  
fosfato de dimetil-1-metil-2-(metilcarbamoil)-vinilo  
cis (MONOCROTOPHOS)  
3-(dimetoxifosfiniloxi)-N-metil-N-metoxi-ciscrotonamida  
3-(dimetoxifosfiniloxi)-N.N-dimetil-cis-crotonamida
25. (DICROTOPHOS)  
fosfato de 2-cloro-2-dietilcarbamoil-1-metilvinil-dimetilo (PHOSEHAMIDON)  
tiofosfato de 0.0-dietil-0 (o S)-2-(etiltio)-etilo  
(DEMETON)



379375



- tiofosfato de O.O-dimetil-O-(2-cloro-4-nitrofenilo)  
(DICAPTHON)
- tiofosfato de O.O-dimetil-O-p-cianofenilo (CYANOX)
- tiofosfonato de O-etil-O-p-cianofenilfenilo
5. tiofosfato de O.O-dietil-O-2.4-diclorofenilo (DICHROFENTHION  
THION)
- tiofosfato de O-2.4-diclorofenil-O-metilisopropilamida
- tiofosfato de O.O-dimetil-O.2.4.5-triclorofenilo (RONNEL)
- tiofosfonato de O-etil-O-2.4.5-triclorofeniletilo
10. (TRICHLORONAT)
- tiofosfato de O-O-dimetil-O-2.5-dicloro-4-bromofenilo  
(BROMOFOS)
- tiofosfato de O.O-dietil-O-2.5-dicloro-4-bromofenilo  
(BROMOFOS-AETHYL)
15. tiofosfato de O.O-dimetil-O-(2.5-dicloro-4-yodofenilo)  
(JODOFENFOS)
- fosfato de 4-tercibutil-2-clorofenil-N-metil-O-metilamida  
(CRUFOMAT)
- fosfato de dimetil-p-(metiltio)-fenilo
20. tiofosfato de O.O-dimetil-O-(3-metil-4-metilmercaptofeni-  
lo) (MENTHION)
- fosfato de isopropilamino-O-etil-O-(4-metilmercapto-3-  
-metilfenilo)
- tiofosfato de O.O-dietil-O-p-[(metilsulfinil)-fenilo]
25. (FENSULFOTHION)
- tiofosfato de O.O-dimetil-O-p-sulfamidofenilo
- tiofosfato de O-[(p-dimetilsulfamido)-fenil]-O.O-dimetilo  
(FAMPHUR)
- tiofosfato de O.O.O'.O'-tetrametil-O.O'-tiodi-p-fenileno



- tiofosfato de O-(p-(p-clorofenilazofenil)-O.O-dimetilo  
(AZOTHIOAT)
- ditiofosfonato de O-etil-S-fenil-etilo
- ditiofosfonato de O-etil-S-4-clorofenil-etilo
5. ditiofosfonato de O-isobutil-S-p-clorofenil-etilo
- tiofosfato de O.O-dimetil-S-p-clorofenilo
- ditiofosfato de O.O-dimetil-S-(p-clorofeniltiometilo)
- ditiofosfato de O.O-dietil-p-clorofenilmercaptometilo  
(CARBOPHENOTHION)
10. tiofosfato de O.O-dietil-S-p-clorofeniltiometilo
- ditiofosfato de O.O-dimetil-S-(carboetoxi-fenilmetilo  
(PHENOTHIOAT)
- ditiofosfato de O.O-dietil-S-(carbofluoretoxifenilmetilo)
- ditiofosfato de O.O-dimetil-S-(carboisopropoxifenilmetilo)
15. fosfato de O.O-dimetil-O-(alfa-metilbencil-3-hidroxicro-  
tonilo)
- dietilfosfato de 2-cloro-1-(2,4-diclorofenil)-vinilo  
(CHLORFENVINPHOS)
- dimetilfosfato de 2-cloro-1-(2,4,5-triclorofenil)-vinilo
20. O,O-dietiltiofosfato de O-(2-cloro-1-(2,5-dicloro-fenil)-  
-vinilo
- O,O-dietiltiofosfato de fenilglioxilonitriloxima (PHOXIM)
- tiofosfato de O-dietil-O-(3-cloro-4-metil-2-oxo-2-H-1-  
benzopiran-7-ilo) (COUMAPHOS)
25. tiofosfato de O,O-dietil-7-hidroxi-3,4-tetrametilencuma-  
rinilo (COUMITHIOAT)
- S,S-bis-(O,O-dietilditiofosfato) de 2,3-p-dioxanditiol  
(DIOXATHION)
- 2-sulfuro de 2-metoxi-4-H-1,3,2-benzodioxafosforina

379375



- tiofosfato de O,O-dietil-O-(5-fenil-3-isooxizolilo)  
O,O-dietilditiofosfato de S- $\int$ (6-cloro-2-oxo-3-benzoxazo  
linil)-metilo $\int$  (PHOSALON)  
2-(dietoxifosfinilimino)-4-metil-1,3-ditiofano  
5. ditiofosfato de O,O-dimetil-S- $\int$ 2-metoxi-1,3,4-tidiazol-  
-5-(4H)-onil(4)-metilo $\int$   
óxido de tris-(2-metil-1-aciridinil)-fosfina (METEPA)  
ditiofosfato de O,O-dimetil-S-ftalimidometilo  
O,O-dietilditiofosfato de S-(2-cloro-1-ftalimidoetilo)  
10. dietilfosfato de N-hidroxinaftalimida  
fosfato de dimetil-3,5,6-tricloro-2-piridilo  
tiofosfato de O,O-dimetil-O-(3,5,6-tricloro-2-piridilo)  
tiofosfato de O,O-dietil-O-(3,5,6-tricloro-2-piridilo)  
tiofosfato de O,O-dietil-O-(2-piracínilo)(THIONAZIN)  
15. tiofosfato de O,O-dietil-O-(2-isopropil-4-metil-6-pirimi  
dilo) (DIAZINON)  
tiofosfato de O,O-dietil-O-(2-quinoxililo)  
ditiofosfato de O,O-dimetil-S-(4-oxo-1,2,3-benzotriacín-  
-3(4H)-ilmetilo) (AZINPHOSMETHYL)  
20. ditiofosfato de O,O-dietil-S-(4-oxo-1,2,3-benzotriacín-  
-3(4H)-ilmetilo) (AZINPHOSAEETHYL)  
ditiofosfato de S- $\int$ (4,6-diamino-s-triacín-2-il)-metilo $\int$ -  
-O,O-dimetilo (MENAZON)  
S- $\int$ 2-(etilsulfonil)-etil $\int$ -dimetiltiliofosfato  
(DIOXYDEMETON-S-METHYL)  
25. ditiofosfato de dietil-S- $\int$ 2-(etilsulfinil)-etil $\int$   
(OXYDISULFOTON)  
anhídrido de ácido bis-O,O-dietiltiofosfórico (SULFOTEP)  
fosfato de dimetil-1,3-di-(carbometoxi)-1-propen-2-ilo

379375



- fosfonato de dimetil-(2,2,2-tricloro-1-butirolloxi-1-tilo)  
(BUTONAT)
- fosfato de O,O-dimetil-O-(2,2-dicloro-1-metoxi-vinilo)
- tioposfato de O,O-dimetil-O-(3-cloro-4-nitrofenilo)
5. (CHLOROTHION)
- tioposfato de O,O-dimetil-O (o S)-2-(etil-tio-1-tilo)
- (DEMETON-S-METHYL)
- fluoroposfato de bis-(dimetilamida) (DIMEFOX)
- 2-(O,O-dimetil-fosforil-tio-1-tilo)-5-metoxi-pirona-4
10. cloruro de 3,4-diclorobencil-trifenilfosfonio
- ditiofosfato de dimetil-4-metoximetilcarbamoilmetilo
- (FORMOCARBAM)
- fosfato de O,O-dietil-O-(2,2-dicloro-1-cloroetoxi-vinilo)
- fosfato de O,O-dimetil-O-(2,2-dicloro-1-cloroetoxi-vinilo)
15. O-etil-S,S-difenilditiofosfato
- ditiofosfonato de O-etil-S-bencil-fenilo
- O,O-dietil-S-bencil-tiofosfato
- ditiofosfato de O,O-dimetil-S-(4-clorofeniltio-metilo)
- (METHYL CARBOETHION)
20. ditiofosfato de O,O-dimetil-S-(etil-tio-1-tilo)
- fluoroposfato de diisopropilamina (MIPAFOS)
- ditiofosfato de O,O-dimetil-S-(morfolinilcarbamoil-metilo)
- (MORPHOTHION)
- fenilfosfato de bis-metilamida
25. ditiofosfato de O,O-dimetil-S-(bencensulfonilo)
- tioposfato de O,O-dimetil-(S y O)-etil-sulfonilmetilo
- fosfato de O,O-dietil-O-4-nitrofenilo
- ditiofosfato de O,O-dietil-S-(2,5-diclorofeniltio-metilo)
- (PHENDAPTON)

379375



- disulfuro de trietoxi-isopropoxi-bis-(tiofosfinilo)  
tiofosfato de O,O-dietyl-O-(4-metil-cumarinilo-7)  
(POTASAN)
- 2-óxido de 2-metoxi-4H-1,3,2-benzodioxafosforina  
5. pirofosforamida de octametilo (SCHRADAN)  
bis-(dimetoxitiofosfinilsulfuro)-fenilmetano  
5-amino-bis-(dimetilamino)-fosfinil-3-fenil-1,2,4-triazol  
(TRIAMIFOS)
- 3-tiaveleramida de N-metil-5-(O,O-dimetiltiofosforilo)  
10. (VAMIDOTHION)
- fluorofosfato de N,N,N',N'-tetrametildiamida (DIMEFOX)

DERIVADOS DE ACIDO CARBAMICO

- N-metilcarbamato de 1-naftilo (CARBARYL)  
4-clorofenilcarbamato de 2-butinilo
15. N-metilcarbamato de 4-dimetilamino-3,5-xililo  
N-metilcarbamato de 4-dimetilamino-3-tolilo (AMINOCARB)  
N-metilcarbamato de 4-metiltio-3,5-xililo (METHIOCARB)  
N-metilcarbamato de 3,4,5-trimetilfenilò  
N-metilcarbamato de 2-clorofenilo (CEMC)
20. O-(metilcarbamoil)-oxima de 5-cloro-6-oxo-2-horbornan-  
carbonitrilo  
N,N-dimetilcarbamato de 1-(dimetilcarbamoil)-5-metil-3-  
pirazolilo (DIMETILAN)
- N-metilcarbamato de 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofura  
25. nilo (CARBOFURAN)
- O-(metilcarbamoil)-oxima de 2-metil-2-metiltio-propional  
dehido (ALDICARB)
- N-metilcarbamato de 8-quinaldilo y sus sales  
2-isopropil-4-(metilcarbamoiloxi)-carbamilato de metilo



379375

- N-metilcarbamato de m-(1-etilpropil)-fenilo
- N-metilcarbamato de 3,5-di-tercibutilo
- N-metilcarbamato de m-(1-metilbutil)-fenilo
- N-metilcarbamato de 2-isopropilfenilo
- 5. N-metilcarbamato de 2-secubutilfenilo
- N-metilcarbamato de m-tolilo
- N-metilcarbamato de 2,3-xililo
- N-metilcarbamato de 3-isopropilfenilo
- N-metilcarbamato de 3-tercibutilfenilo
- 10. N-metilcarbamato de 3-secubutilfenilo
- N-metilcarbamato de 3-isopropil-5-metilfenilo (PROMECARB)
- N-metilcarbamato de 3,5-diisopropilfenilo
- N-metilcarbamato de 2-cloro-5-isopropilfenilo
- N-metilcarbamato de 2-cloro-4,5-dimetilfenilo
- 15. N-metilcarbamato de 2-(1,3-dioxolan-2-il)-fenilo  
(DIOXYCARB)
- N-metilcarbamato de 2-(4,5-dimetil-1,3-dioxolan-2-il)-  
-fenilo
- N-metilcarbamato de 2-(1,3-dioxan-2-il)-fenilo
- 20. N-metilcarbamato de 2-(1,3-ditiolan-2-il)-fenilo
- N,N-dimetilcarbamato de 2-(1,3-ditiolan-2-il)-fenilo
- N-metilcarbamato de 2-isopropoxifenilo (AREPROCARB)
- N-metilcarbamato de 2-(2-propiniloxi)-fenilo
- N-metilcarbamato de 3-(2-propiniloxi)-fenilo
- 25. N-metilcarbamato de 2-dimetilaminofenilo
- N-metilcarbamato de 2-dialilaminofenilo
- N-metilcarbamato de 4-dialilamino-3,5-xililo (ALLYXICARB)
- N-metilcarbamato de 4-benzotienilo
- N-metilcarbamato de 2,3-dihidro-2-metil-7-benzofuranilo

379375



- N,N-dimetilcarbamato de 3-metil-1-fenilpirazol-5-ilo  
N,N-dimetilcarbamato de 1-isopropil-3-metilpirazol-5-ilo  
(ISOLAN)  
N,N-dimetilcarbamato de 2-(N',N'-dimetilcarbamoil)-3-  
5. -metilpirazol-5-ilo  
N,N-dimetilcarbamato de 2-(dimetilamino-5,6-dimetilpiri-  
midin-4-ilo  
N-metilcarbamato de 3-metil-4-dimetilaminometileniminofe-  
nilo  
10. N-metilcarbamato de 3-dimetilamino-metileniminofenilo  
N-metilcarbamato de 1-metiltio-etilimina (METHOXYMYL)  
2-metilcarbamoiloxiimino-1,3-ditiolano  
5-metil-2-metilcarbamoiloxiimino-1,3-oxatiolano  
N-metilcarbamato de 2-(1-metoxi-2-propoxi)-fenilo  
15. N-metilcarbamato de 2-(1-butin-3-il-oxi)-fenilo  
N-metilcarbamato de 3-metil-4-(dimetilamino-metil-mercap-  
to-metilenimino)-fenilo  
clorhidrato de 1,3-bis-(carbamoiltio)-2-(N,N-dimetilami-  
no)-propano  
20. dimetilcarbamato de 5,5-dimetilhidrorresorcinol  
N-metilcarbamato de 2-(propargiletilamino)-fenilo  
N-metilcarbamato de 2-(propargilmetilamino)-fenilo  
N-metilcarbamato de 2-(dipropargilamino)-fenilo  
N-metilcarbamato de 3-metil-4-(dipropargilamino)-fenilo  
25. N-metilcarbamato de 3,5-dimetil-4-(dipropargilamino)-  
-fenilo  
N-metilcarbamato de 2-(alil-isopropilamino)-fenilo  
N-carbamato de 3-(alil-isopropilamino)-fenilo



379375

HIDROCARBUROS CLORADOS

- gamma-hexaclorociclohexano (Gammerxane, Lindan; gamma-HCH)
- 1,2,4,5,6,7,8,8-octacloro-3alfa; 4,7,7alfa'-tetrahidro-4,7-metilenindano (CHLORDAN)
- 5. 1,4,5,6,7,8,8-heptacloro-3alfa,4,7,7alfa-tetrahidro-4,7-metilenindano (HEPTACHLOR)
- 1,2,3,4,10,10-hexacloro-1,4,4alfa,5,8,8alfa-hexahidro-endo-1,4-exo-5,8-dimetanonaftalina (ALDRIN)
- 10. 1,2,3,4,10,10-hexacloro-6,7-epoxi-1,4,4alfa,5,6,7,8,8alfa,9-oxahidro-exo-1,4-endo-5,8-dimetanonaftalina (DIEBDRIN)
- " " endo-endo- (ENDRIN)
- 3-óxido de 6,7,8,9,10,10-hexacloro-1,5,5alfa,5,9,9alfa-hexahidro-6,9-metan-2,3,4-benzo[e]-dioxatieneno (ENDOSULFAN)
- 15. alcanfor clorado (TOXAPHEN)
- decaclorooctahidro-1,3,4-meten-2H-ciclobuta- $\sqrt{e}$  d'-pentalen-2-ona
- 20. dodecaclorooctahidro-1,3,4-meten-1H-ciclobuta- $\sqrt{e}$  d'-pentaleno (MIREX)
- 2-levulinato de etil-1,1alfa,3,3alfa,4,5,5alfa,5alfa,6-decaclorooctahidro-2-hidroxi-1,3,4-meten-1H-ciclobuta- $\sqrt{c}$  d'-pentaleno
- 25. bis-(pentacloro-2,4-ciclopentadien-1-ilo) Dinocron-óter 1,1-tricloro-2,2-bis-(p-clorofenílico) (DDT)
- diclorodifenil-dicloroetano (TDE)
- di-(p-clorofenil)-triclorometilcarbinol (DICOFOL)
- 4,4'-diclorofenilglicolato de etilo (CHLORBENZYLAT)

- 4,4'-dibromo-bencilato de etilo (BROMBENZYLAT)  
4,4'-diclorobencilato de isopropilo  
1,1,1-tricloro-2,2-bis-(p-metoxifenil)-etano (METHOXYCHLOR)  
dietil-difenil-dicloroetano  
5. decacloropentaciclo-(3,3,2, 0<sup>2,6</sup>, 0<sup>3,9</sup>, 0<sup>7,10</sup>)-decan-4-  
-ona (CHLORDECON)

NITROFENOLES Y DERIVADOS

- 4,6-dinitro-6-metilfenol, sal sódica (DINITROCRE SOL)  
dinitrobutilfenol, sal 2,2',2"-trietanolamínica  
10. 2-diclohexil-4,6-dinitrofenol (DINEX)  
crotonato de 2-(1-metilheptil)-4,6-dinitrofenilo (DINOCAP)  
butenoato de 2-secubutil-4,6-dinitrofenil-3-metilo  
(BINAPACRYL)  
ciclopropionato de 2-secubutil-4,6-dinitrofenilo  
15. isopropilcarbonato de 2-secubutil-4,6-dinitrofenilo  
(DINO BUTON)

VARIOS

- cebadilla  
rotenona  
20. cevadina  
veratridina  
riana  
piretrina  
crisantemomato de 3-alil-2-metil-4-oxo-2-ciclopenten-1-  
25. -ilo (ALLETHRIN)  
crisantemomato de 6-cloropiperonilo (BARTHTRIN)  
crisantemomato de 2,4-dimetilbencilo (DIMETHTRIN)  
crisantemomato de 2,3,4,5-tetrahidroftalimidometilo  
carboxilato de (5-bencil-3-furil)-metil-2,2-dimetil-3-

379375

-(2-metilpropanil)-ciclopropano



- nicotina
- Bacillus thuringiensis Berliner
- diciclohexilcarbodiimida
5. difenildiimida (AZOBENZOL)
- sulfuro de 4-clorobencil-4-clorofenilo (CHLORBENSID)
- aceite de creosota
- 6-metil-2-oxo-1,3-ditiolo- $\overline{4,5-b}$ -quinoxalina  
(QUINOMETHIONAT)
10. monocarboxilato de (I)-3-(2-furfuril)-2-metil-4-oxociclo  
pent-2-enil-(I)-(cis<sup>+</sup>trans)-crisantemo (FURETHRIN)
- 2-pivaloil-indan-1,3-diona (PINDON)
- acetato de 2-fluoroetil-(4-bisfenilo)
- 2-fluoro-N-metil-N-(1-naftil)-acetamida
15. pentaclorofenol y sus sales
- cloruro de 2,2,2-tricloro-N-(pentaclorofenil)-acetimidol  
do
- N'-(4-cloro-2-metilfenil)-N,N-dimetilformamidina  
(CHLORPHENAMIDIN)
20. sulfuro de 4-clorobencil-4-fluorofenilo (FLUORBENSIDE)
- 5,6-dicloro-1-fenoxicarbamil-2-trifluorometil-bencimidaz  
ol (FENOZAFLOL)
- hidróxido de triciclohexil-estaño
- éster de ácido 2-sulfocianoetil-láurico
25. éter beta-butoxi-beta'-sulfocianodietílico
- sulfocianoacetato de isobornilo
- p-clorobencensulfonato de p-clorofenilo (OVEX)
- bencensulfonato de 2,4-diclorofenilo
- bencensulfonato de p-clorofenilo (PENSON)

379375



- p-clorofenil-2,4,5-triclorofenilsulfona (TETRADIFON)  
p-clorofenil-2,4,5-triclorofenilsulfuro (TETRASUL)  
bromuro de metilo  
p-clorofenil-fenilsulfona
5. p-clorobencil-p-clorofenilsulfuro (CHLORBENSIDE)  
4-clorofenil-2,4,5-triclorofenilazosulfuro  
sulfito de 2-(p-tercibutilfenoxi)-1-metiletil-2-cloroetilo  
sulfito de 2-(p-tercibutilfenoxi)-ciclohexil-2-propinilo  
sulfonanilida de 4,4'-dicloro-N-metilbenceno
10. sulfonanilida de N-(2-fluoro-1,1,2,2-tetracloroetiltio)-  
-metano  
2-tio-1,3-ditiolo-(4,5-6)-quinoxalina (THIOCHINOX)  
clorometil-p-clorofenilsulfona (LAUSETO NEU)  
1,3,6,8-tetranitrocarbazol
15. sulfito de prop-2-inil-(4-tercibutilfenoxi)-ciclohexilo  
(PROPARGIL)

Para la aplicación, los compuestos de la fórmula (I) pueden elaborarse en forma de agentes de espolvoreo, concentrados en emulsión, granulados, dispersiones, sprays, soluciones o suspensiones de la formulación ordinaria, que pertenece al conocimiento común de la técnica de las fabricaciones.

- 20.
- Para preparar soluciones directamente rociables de los compuestos de la fórmula (I) entran en cuenta, por ejemplo, las fracciones de aceite mineral de intervalo de ebullición alto hasta mediano, como el aceite para Diesel o el queroseno, los aceites de alquitrán de hulla y los aceites de origen vegetal o animal, lo mismo que los hidrocarburos, como las naftalinas alquiladas y la tetrahidronafta-
- 25.

379375



lina, eventualmente con empleo de mezclas xilénicas, de ciclohexanoles y de cetonas, además de los hidrocarburos clorados, como el tricloroetano y el tetracloroetano, el tricloroetileno o los tris- y tetraclorobencenos. Se emplean con ventaja los disolventes orgánicos cuyo punto de ebullición es superior a 100° C.

Las formas de aplicación acuosas se preparan muy convenientemente a partir de concentrados de emulsión, pastas o polvos humectables para aspersiones (wettable powder), por adición de agua. En calidad de dispersantes entran en cuenta los productos no ionógenos, por ejemplo, productos de condensación de alcoholes alifáticos, aminas alifáticas o ácidos carboxílicos alifáticos, con un radical hidrocarburo de cadena larga de unos 10 a 20 átomos de carbono, y óxido de etileno, como el producto de condensación de alcohol octadecílico y 25 a 30 moles de óxido de etileno, o el de ácido graso de soja y 30 moles de óxido de etileno, o el de oleilamina técnica y 15 moles de óxido de etileno, o el de dodecilmercaptano y 12 moles de óxido de etileno. Entre los dispersantes anionactivos a los que puede recurrirse cabe señalar, por ejemplo: la sal sódica del éster de alcohol dodecílico y ácido sulfúrico, la sal sódica del ácido dodecylbencensulfónico, la sal potásica o trietanilamínica del ácido oleico o del ácido abietínico o de mezclas de estos ácidos, o la sal sódica de un ácido petróleo-sulfónico. En calidad de dispersantes cationactivos entran en cuenta los compuestos amónicos cuaternarios como, por ejemplo, el bromuro de cetilpiridinio o el cloruro de dioxietilbencildodecylamonio.

379375



- Para la preparación de agentes de espolvoreo y esparcimiento puede recurrirse, como materias de vehículo sólidas, al talco, al caolín, la bentonita, el carbonato cálcico, el fosfato cálcico y asimismo al carbón, el aserrín de corcho, el aserrín de madera y otros materiales de origen vegetal. Muy conveniente es también la composición de preparados en forma granulada. Las diversas formas de empleo pueden estar completadas de la manera ordinaria por adición de materias que mejoren la distribución, la capacidad de fijación, la resistencia a la lluvia o el poder de penetración; materias de esta índole son, por ejemplo, los ácidos grasos, las resinas, la cola, la caseína o los alginatos.
- 5.
- 10.

- El contenido de materia activa en los agentes que acaban de describirse se halla entre 0,1 y 95%; pero hay que señalar que en la aplicación desde aviones o por medio de otros aparatos de aplicación apropiados pueden utilizarse concentraciones hasta el 99,5% o incluso la materia activa pura.
- 15.

- La aplicación de estos agentes en el campo veterinario se efectúa según los procedimientos usuales; por ejemplo, por el procedimiento de aspersion, riego, espolvoreo o fumigación. También es eficaz el procedimiento llamado de inmersión, en el cual se hace pasar el ganado por una solución o dispersión del agente.
- 20.

- Las preparaciones de aplicación por procedimiento de aspersion, riego e inmersión contienen preferentemente de 0,05% a 0,5% de sustancia activa.
- 25.

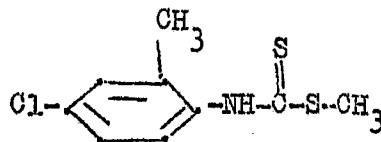
Ejemplo 1

Ditiocarbamato de 4-cloro-2-metil-fenil-S-metilo

# 379375

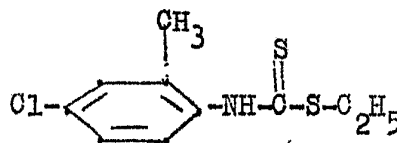


Se agitan a 0-20° C, durante 24 horas, 750 g de 5-cloro-2-toluidina, 600 cc de metanol, 600 cc de amoníaco concentrado y 472 g de sulfuro de carbono y luego, a 0-10° C, se instilan 550 cc de sulfato de dimetilo. Se agita por 10 horas a la temperatura del ambiente, se precipita por adición de unos 3 litros de agua, se separa por succión el precipitado resultante y se le seca a 50° C y en vacío. Rendimiento, 86,5%. Punto de fusión, 101-106° C. Mediante recristalización del producto bruto en una mezcla de cloroformo/éter de petróleo, se obtiene el compuesto de la fórmula



Ditiocarbamato de 4-cloro-2-metil-fenil-S-etilo

15. Si en vez de sulfato de dimetilo se emplea sulfato de dietilo, se obtiene el compuesto de la fórmula

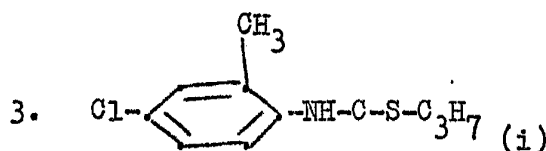


(materia activa nº2)

Punto de fusión después de recristalización en éter de petróleo: 57-59° C.

De manera análoga se preparan los compuestos siguientes:

25.



Punto de fusión  
106-107° C

379375



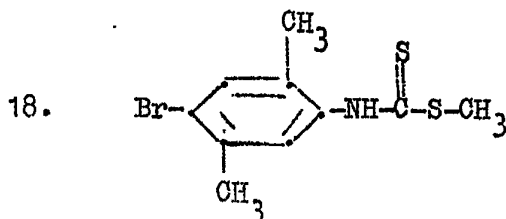
4. CC1=CC=C(Cl)C=C1NC(=O)SCH2C(=O)OC Punto de fusión  
118-120°C
5. CC1=CC=C(Cl)C=C1NC(=O)SCH2S Punto de fusión  
61 - 62°C
10. 6. CC1=CC=C(Cl)C=C1NC(=O)SCH2C(=C)Cl Punto de fusión  
89 - 91°C
15. 7.- CC1=CC=C(Cl)C=C1NC(=O)SCC Punto de fusión  
N<sub>D</sub> 25°C 1,6250
20. 8.- CC1=CC=C(Cl)C=C1NC(=O)SCH=CC Punto de fusión  
59 - 61°C
25. 9. CC1=CC=C(Cl)C=C1NC(=O)SCH=CC N<sub>D</sub> 24°C 1,6355
10. CC1=CC=C(Cl)C=C1NC(=O)SCC Punto de fusión  
53°C

379375



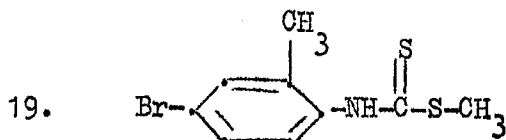
11. CC1=CC=C(Cl)C=C1NC(=O)SCC=CCl  $n_D^{24} 1,6486$
5. 12. CC1=CC=C(Cl)C=C1NC(=O)SCC Punto de fusión  
76 - 77°C
10. 13. CC1=CC=C(Cl)C=C1NC(=O)SCC Punto de fusión  
74 - 76°C
15. 14. CC1=CC=C(Cl)C=C1NC(=O)SCC (terc.) Punto de fusión  
105 - 107°C
20. 15. CC1=CC=C(Cl)C=C1NC(=O)SCC (iso)  $n_D^{24} 1,6575$
25. 16. CC1=CC=C(Cl)C=C1NC(=O)SC Punto de fusión  
89 - 91°C
17. CC1=CC=C(Cl)C=C1NC(=O)SC Punto de fusión  
109 - 110°C

379375



Punto de fusión  
121 - 122°C

5.



Punto de fusión  
99 - 101°C

Ejemplo 2

10. Ditiocarbamato de 4-n-butilfenil-S-isopropilo

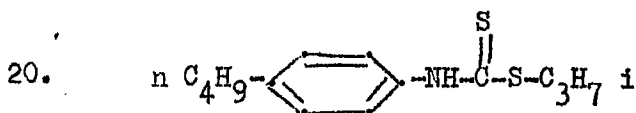
Se mezclaron

53,7 g de isocianato de 4-n-butilfenilo

23 g de isopropilmercaptano y

0,3 g de trietilamina

15. y se dejó la mezcla 24 horas en reposo. El producto cristalizó al añadir 100 cc de hexano. Filtrando por succión y lavando con éter de petróleo, se obtuvo el compuesto de la fórmula



Punto de fusión  
82 - 83°C

(Materia activa  
nº 20)

en forma pura.

25.

Ejemplo 3

Agente de espolvoreo

Se muelen finamente partes iguales de una materia activa de este invento y de ácido silícico precipitado. De este polvo, por mezcla con caolín o talco, pueden prepararse

379375



agentes de espolvoreo, preferentemente con un contenido de materia activa de 1 a 6%.

Polvos de aspersiones

- Para preparar un polvo para aspersiones se mezclan y muelen finamente los componentes siguientes, por ejemplo:
- 5. 50 partes de materia activa según este invento
  - 20 partes de ácido silícico muy adsorbente
  - 25 partes de Bolus alba (caolín)
  - 1,5 partes de sodio 1-bencil-2-estearil-bencimidazol-6,3'-disulfónico y
  - 10. 3,5 partes del producto de reacción de p-terciocetilfenol y óxido de etileno.

Concentrado de emulsión

- Las materias activas de buena solubilidad pueden formularse también como concentrado de emulsión procediendo a mezclar:
- 15. 20 partes de materia activa de la fórmula I
  - 70 partes de xileno
  - 10 partes de una mezcla de un producto de reacción de un alquilfenol con óxido de etileno y dodecylbencensulfonato cálcico.
  - 20.

Al diluir con agua hasta la concentración deseada se origina una emulsión apta para aspersiones.

Granulados

- 25. Se disuelven 7,5 g de una de las materias activas de la fórmula (I) en 100 cc de acetona y la solución acetónica así obtenida se añade a 92 g de atapulgita granulada. Se mezcla bien el conjunto y se extrae el disolvente en el evaporador giratorio. Se obtiene un granulado con 7,5% de

379375



materia activa.

Ejemplo 4

a) Rhipicephalus bursa

Se contaron en un tubito de vidrio cinco garrapatas adultas, hambrientas y se sumergieron por 1 a 2 minutos en 2 cc de una emulsión acuosa de una serie de dilución con 100, 10, 1 y 0,1 ppm de la sustancia de ensayo. Se cerró el tubito con una torunda de algodón normalizada y se la puso cabeza abajo para que la torunda absorbiera la emulsión de materia activa. La evaluación se efectuó al cabo de dos semanas.

Para cada ensayo se realizaron dos repeticiones.

El compuesto nº1 logró el 100% de exterminio a 100 ppm.

15. El compuesto nº 2 logró el 100% de exterminio a 100 ppm.

El compuesto nº3 logró el 100% de exterminio a 100 ppm.

20. El compuesto nº4 logró el 100% de exterminio a 100 ppm.

El compuesto nº6 logró el 100% de exterminio a 100 ppm.

El compuesto nº7 logró el 100% de exterminio a 100 ppm.

25. El compuesto nº8 logró el 100% de exterminio a 10 ppm.

El compuesto nº9 logró el 100% de exterminio a 50 ppm.

b) Boophilus microplus (larvas)

379375



Con una serie de dilución semejante, se efectuó de manera análoga al método a) una serie de ensayo con dos repeticiones de 20 larvas OP-resistentes cada una. (La resistencia se refiere a la tolerancia para la diacínona). El 100% de exterminio se comprobó al cabo de dos semanas con las concentraciones liminares siguientes:

	Compuesto nº 1	10 ppm
	Compuesto nº 2	10 ppm
	Compuesto nº 4	50 ppm
10.	Compuesto nº 6	1 ppm
	Compuesto nº 7	1 ppm
	Compuesto nº 8	5 ppm
	Compuesto nº 9	5 ppm

c) Dermanyssus gallinae

15. La prueba se efectuó de manera análoga al método a), con 20 ácaros. La evaluación se realizó al cabo de 72 horas.

El 100% de exterminio se logró con las concentraciones liminares siguientes:

20.	Compuesto nº 1	100 ppm
	Compuesto nº 2	100 ppm
	Compuesto nº 3	100 ppm
	Compuesto nº 4	100 ppm
	Compuesto nº 6	100 ppm
25.	Compuesto nº 7	50 ppm
	Compuesto nº 8	100 ppm
	Compuesto nº 9	100 ppm

d) Cochinillas (Diaspididae)

Se criaron en el laboratorio, sobre calabazas,

379375



Aspidiotus hederae y después de la segunda muda se trataron hembras jóvenes (200) con una emulsión, preparada según el Ejemplo 2, que contenía 0,1% de la materia activa nº 1. El tratamiento se efectuó aplicando con un pincel de pelo dando la materia activa emulsionada.

5.

El recuento de las 200 cochinillas al cabo de 8 días demostró un exterminio del 94%.

Ejemplo 5

Chilo supressalis

10.

Se ensayaron las materias activas nº 1 y nº 2 respecto a su acción por ingestión contra el Chilo supressalis.

Al cabo de 5 días se obtuvieron los resultados siguientes:

15.

Materia activa	Exterminio a 800 ppm
Nº 1	80%
Nº 2	80%

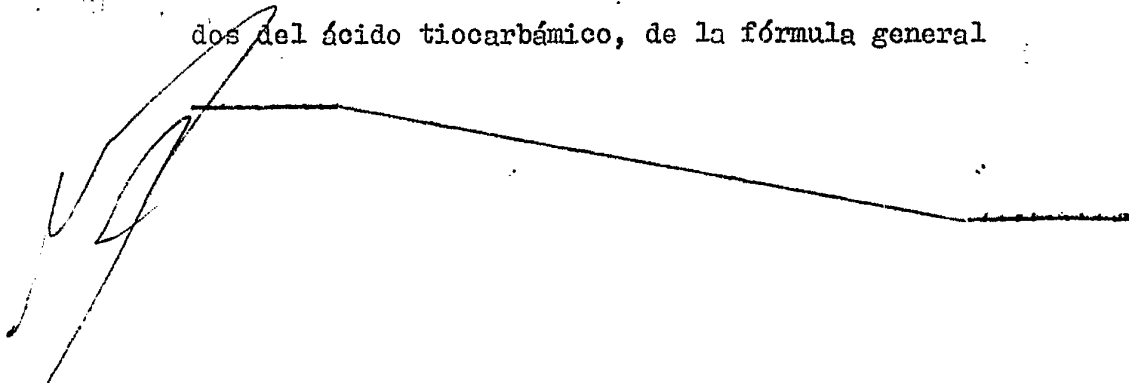
20.

N O T A

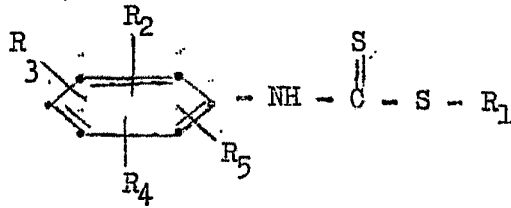
Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 7084/69 del 8.5.69 y 5876/70 del 20.4.70.

25.

1.- Procedimiento para la preparación de derivados del ácido tiocarbámico, de la fórmula general



379375



5. en la que

R<sub>1</sub> representa radicales de alquilo, alquenoilo o alquinilo;

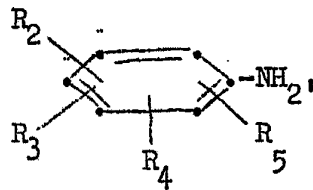
R<sub>2</sub> representa un radical de alquilo;

R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> representan hidrógeno o halógeno;

10. y

R<sub>5</sub> representa hidrógeno o un radical de alquilo, caracterizado por hacerse reaccionar una anilina de la fórmula

15.



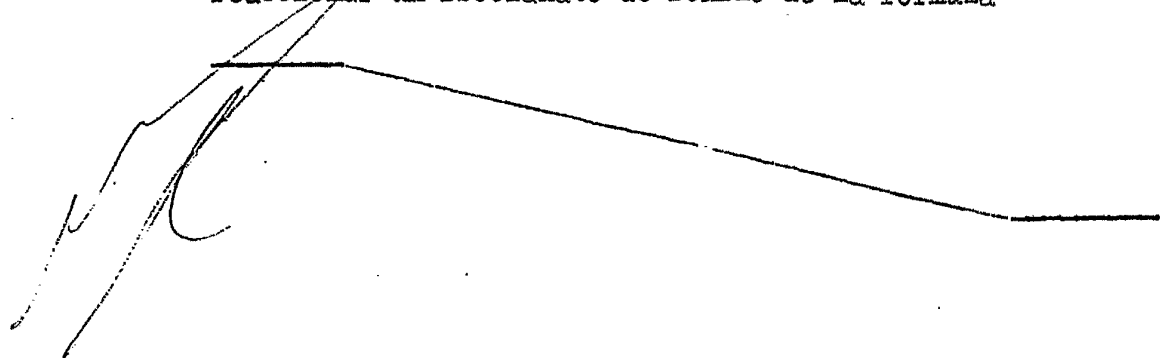
en la que

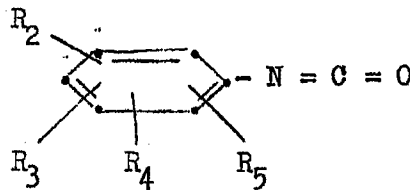
20.

R<sub>2</sub> a R<sub>5</sub> tienen el mismo significado que antes, con sulfuro de carbono y esterificarse con un sulfato de dialquilo de la fórmula (R<sub>1</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> el ácido ditiocarbámico originado.

25.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, en una variante del mismo se hace reaccionar un isocianato de fenilo de la fórmula





5. en la que

$R_1$  a  $R_5$  tienen el mismo significado que antes, con un mercaptano de la fórmula  $R_1SH$  (donde  $R_1$  tiene el mismo significado que antes), en presencia de una cantidad catalítica de trietilamina.

10. 3.- Procedimiento para la preparación de derivados del ácido tiocarbámico.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 29 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

15. Madrid, a 6 de Mayo de 1970

p.a.

JAIME ISERN

p. p.

Firmado: JOSE F. NIETO