

381823



SECCION TECNICA
CLASIFICACION IPC
CLASE <u>607</u> <u>A.01</u>
SUBCLASE <u>C</u> <u>M</u>

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

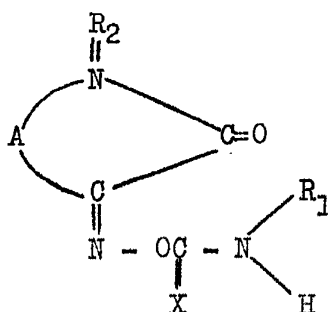
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE 3--(CARBAMOILOXI-
IMINO)-AZACICLOHEPTANONAS" a favor de la firma suiza
AGRIPAT S.A., residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento
para la preparación de nuevas 3-carbamoiloximino-azaciclo-
heptan-2-onas. Estos nuevos compuestos se adaptan para la
lucha contra animales dañinos.

Las nuevas 3-carbamoiloximino-azacicloheptan-2-onas
corresponden a la fórmula I



= 2 =
381823



En esta fórmula

- A significa un radical tetrametilénico eventualmente substituido mediante alquilo inferior, con 1 - 4 átomos de carbono,
5. R_1 significa un radical alquílico, alquénílico o un radical cicloalquílico eventualmente substituido mediante alquilo, con hasta 20 átomos de carbono, un radical aralquílico o arílico no substituido o substituido mediante halógeno, grupos alquílicos, alcoxi o halogenoalquílicos inferiores, con hasta
10. 4 átomos de carbono,
- R_2 significa hidrógeno o el cuerpo $-\text{CON} \begin{matrix} \nearrow R_3 \\ \searrow H \end{matrix}$, en el que R_3 significa un radical alquílico inferior con hasta 4 átomos de carbono, un radical cicloalquilo, arílico o aralquílico,
15. X significa oxígeno o azufre.

En la fórmula I se comprenden por radical alquílico R_1 radicales ramificados o rectilíneos con 1 hasta 20 átomos de carbono. Como radicales alquénílicos R_1 entran en consideración preferentemente radicales inferiores con de 2 hasta 6 átomos de carbono, como el radical alil-metalílico, un radical propenílico o un radical butenílico. Bajo radicales cicloalquílicos han de comprenderse radicales monocíclicos y policíclicos, que en especial pueden estar substituidos por alquilo inferior. Entran en consideración por ejemplo los siguientes radicales: el radical ciclopropílico, ciclopentílico, ciclohexílico, biciclo [4.1.0] heptílico, bornílico, norbornílico, 3-metil-6-

20.

25.

381823

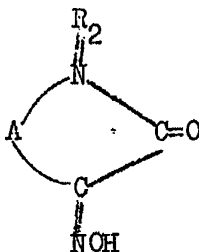


- isopropil-ciclohexílico-(mentílico), ciclooctílico, biciclo [5.1.0] octílico, biciclo [6.1.0] nonílico, octahidro-1,2,4-metenopentalenílico, etc. Un radical arílico R_2 representa en primer lugar un radical fenílico y un radical aralquílico R_2 un radical bencílico o fenético. Como substituyentes de un radical fenílico, bencílico o fenético, pueden nombrarse los halógenos, preferentemente cloro y/o bromo, halógeno-alquilo, en especial trifluormetilo, alquilo y alcoxi inferiores. Estos radicales aromáticos pueden mostrar uno o varios substituyentes iguales o diferentes.

- Como substituyentes alquílicos de los puentes de tetrametileno así como radical alquílico R_3 entran en consideración en especial radicales alquílicos inferiores, como los radicales metílico, etílico, propílico, isopropílico, n-butílico, tercibutílico, radicales cicloalquílicos, como los radicales ciclopentílico, ciclohexílico o cicloheptílico, radicales arílicos, así como radicales aralquílicos, en especial el radical bencílico y el fenético.

- Las nuevas 3-carbamoiloximino-azacicloheptan-2-onas de la fórmula I se preparan según la presente invención haciendo reaccionar una hidroxí-imino-azacicloheptano de la fórmula II

25.



(II)

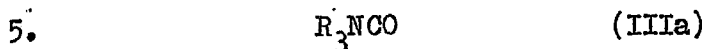
= 4 =
381823



con un isocianato de la fórmula III



o, en caso que R_2 signifique hidrógeno, con dos moléculas de isocianato de la fórmula IIIa:



eventualmente en presencia de un catalizador.

Las reacciones según la invención se realizan en presencia de catalizadores como por ejemplo, aminas terciarias o compuestos orgánicos de estaño.

10. Se prefiere realizar las reacciones en presencia de diluentes o disolventes inertes respecto a los participantes en la reacción, por ejemplo en éteres o compuestos de la clase del éter, como éter dietílico, éter dipropílico, dioxano, tetrahidrofurano; cetonas, como acetona, metiletilcetona; amidas, como amidas de ácido carboxílico N,N-dialquiladas; así como hidrocarburos halogenados o hidrocarburos alifáticos y aromáticos.

15. Las nuevas carbamoiloximino-azacicloheptan-2-onas se obtienen según el procedimiento de la invención con rendimientos desde buenos hasta muy buenos. Son solubles y estables en los disolventes orgánicos usuales y en parte también en agua.

20. Ya es conocido que las oximas pueden presentarse en dos formas estereoisómeras, la forma sin y la forma anti. También las carbamoiloximino-azacicloheptan-2-onas de la fórmula I se presentan en estas dos formas. En el marco de la presente invención han de comprenderse ambas formas estereoisómeras

25.

381823



bajo el concepto de "Carbamoiloximino-azacicloheptan-2-onas de la fórmula I".

Las materias de partida de la fórmula II utilizadas para las reacciones según la invención son compuestos conocidos y se pueden preparar según procedimientos conocidos.

5. Las nuevas carbamoiloximino-azacicloheptanonas de la fórmula I son características insecticidas, acaricidas, nematocidas y fungicidas del suelo. En especial estas sustancias son muy valiosas debido a su pronunciada acción sistémica, que no solo se presenta en insectos y arácnidos, sino también contra nemátodos y hongos. Las materias activas poseen también una favorable toxicidad para los animales de sangre caliente y no son fitotóxicos, de modo que pueden utilizarse en la protección de vegetales, en la protección de despensas y para desinfectar el suelo.
- 10.

15. Así se fijó que las materias activas de la fórmula I muestran un característico efecto permanente contra insectos de las familias Muscidae, Stomoxidae, Culicidae, Curculionidae, Bruchidae, Dermestidae, Tenebrionidae, Chrysomelidae, Pyralidae, Blattidae y adicionalmente un característico efecto insecticida sistémico contra insectos de las familias Aphididae, Pseudococcidae y Locustidae.
- 20.

25. Las nuevas carbamoiloximino-azacicloheptanonas de la fórmula I muestran además característico efecto acaricida y sistémico contra ácaros normalmente sensibles y resistentes, por ejemplo ácaros que pertenecen a las familias de los Tetranychidae, Eriophyidae y Tarsonemidae. Los nuevos compuestos matan no sólo los estados móviles (larvas, protoninfas, deutoninfas y adultos) sino también los estados inmóviles (nimfocrisálidas, deutrocrisálidas y teleio-

= 6 =
381823



crisálidas), así como los huevos en el transcurso de pocos días.

- Las nuevas carbamoiloximino-azacicloheptanonas de la fórmula I poseen extraordinarias cualidades nematocidas y sistémico nematocidas, por ejemplo contra los siguientes nemátodos parásitos de los vegetales: *Meloidogyne* spp., *Heterodera* spp., *Ditylenchus* spp., *Pratylenchus* spp., *Paratylenchus* spp., *Anguina* spp., *Helicotylenchus* spp., *Tylenchorhynchus* spp., *Rotylenchulus* spp., *Tylenchulus semipenetrans*, *Radopholus similis*, *Belonolaimus* spp., *Trichodorus* spp., *Longidorus* spp., *Aphelenchoides* spp., *Xiphinema* spp.

Por tratamiento de las partes de vegetales a flor de tierra se consigue una acción sistémica, que se exterioriza también en las raíces.

- Mezclados con sinérgicos y otras sustancias que actúan de forma parecida, como el éster dibutílico del ácido succínico, butóxido de piperonilo, aceite de oliva, aceite de husos, etc., se amplía el espectro activo de las materias según la invención y en especial se mejora su efecto insecticida y acaricida. Igualmente se puede incrementar el efecto por adición de otros insecticidas, como por ejemplo ésteres y amidas de los ácidos fosfórico, fosfónico, tiofosfórico y ditiofosfórico, ésteres del ácido carbámico, hidrocarburos halogenados y similares a la sustancia activa del DDT, así como piretrinas y sus sinérgicos, otras sustancias activas acaricidas, como ésteres de ácidos bencílicos halogenados, como ésteres del ácido 4,4'-diclorobencílico, ésteres del ácido 4,4'-dibromobencílico, carbamatos insecticidas y acaricidas por ejemplo carbamatos de la ox-



381823

ma, carbamatos arílicos y carbamatos de heterociclos enolizables.

Acción insecticida sistémica

5. Para fijar el efecto sistémico insecticida la tierra con vegetales de patatas, habas paneras y algodón se regó por 600 cm³ de tierra con 50 cc de una emulsión acuosa que contenía 0,48% de materia activa (obtenida de un concentrado emulsionable al 10%).

10. Después de 24 horas se colocaron sobre las partes de vegetales a flor de tierra de las plantas de patata 5 larvas del escarabajo de la patata en su 2º estadio larval (*Leptinotarsa decemlineata*) en los vegetales de la haba panera piojos de las hojas (*Aphis fabae*) y en las plantas de algodón 10 larvas de chinches del algodón en su 5º estadio larval (*Dysdercus fasciatus*). En la siguiente tabla se indica el tiempo después del cual todos los animales adoptaron la posición supina (Duración del experimento = 3 días Temperatura 25 - 30º)

Materia activa	Larvas del escarabajo de la patata Días	Piojo de las hojas Días	Larvas de chinche del algodón Días
3-(metil-carbamoiloximino)-azacicloheptan-2-ona	1	1	3
3-(etil-carbamoiloximino)-azacicloheptan-2-ona	2	3	3

Efecto acaricida

Para examinar el efecto acaricida se trataron hojas de habas, que estaban infectadas por adultos, estadios en reposo y huevos del ácaro rojo (*Tetranychus urticae*), con

381823



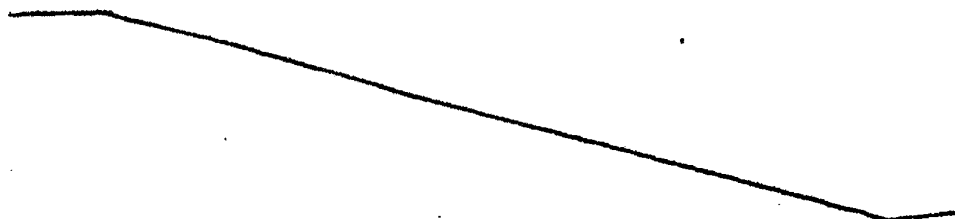
emulsiones al 0,1%, al 0,05% y al 0,01% acuosas de la sustancia que debía examinarse (preparada de un concentrado emulsionable al 25%). Se determinó la concentración en materia activa que produjo después de 6 días una mortalidad del 100%. Como animales experimentales sirvieron familias del ácaro rojo resistentes al éster del ácido fosfórico.

TABLA

10.	Materia activa	100% de mortalidad en el transcurso de 6 días con concentraciones de materia activa del			
		Adultos	Estadios en reposo	Huevos	
	3--(metil-carbamoiloximino)-azacicloheptan-2-ona	0,01	0,05	0,05	
15.	1--(metilcarbamoil)-3--(metil-carbamoiloximino)-azacicloheptan-2-ona	0,05	0,05	0,05	0,0001

Efecto acaricida sistémico.--

20. Dos plantas de haba colocadas en 500 g de tierra se riegan con soluciones acuosas de las materias activas en las concentraciones indicadas. Después de 7 días se infectaron por planta 1 hoja con 5 hembras de ácaros. Los controles de ácaros vivos, y huevos tuvo lugar después de 1, 7 y 14 días. En la siguiente tabla se reúnen los ácaros y huevos vivientes según los controles.



381823



TABLA

Compuesto	Concen - tración	1 día		7 días		14 días	
		Acaros	Huevos	Acaros	Huevos	Acaros	Huevos
5. 3-(metil-carbamiloximino)-azacicloheptan-2-ona	0,01%	0	6	0	0	0	0
	0,005%	0	3	0	0	0	0
	0,0025%	0	5	0	0	0	0
	0,0012%	0	10	0	0	0	0
10. 1-(metil-carbamoil)-3-(metil-carbamiloximino)-azacicloheptan-2-ona	0,005	1	1	0	0	0	0
	0,0025	1	4	1	0	0	0
	0,0012	3	7	3	1	1	0

Efecto nematocida.-

15. Para el examen del efecto contra nemátodos del suelo la materia activa se agrega, en las concentraciones indicadas y se mezcla íntimamente con tierra infectada con nemátodos de cascajos de las raíces (*Meloidogyne arenaria*). En las tierras así elaboradas se plantan en la serie de experimentos A estacas de tomates y en la serie de experimentos B después de 8 días se sembraron tomates.

20. Para el dictamen del efecto nematocida se contaron después de 28 días después de plantar las estacas o después del sembrado los cascajos existentes en las raíces. La bonificación se comprendió según la siguiente escala :

- 25.
- 0 = pleno efecto nematocida = ninguna infección
 - 5 = ningún efecto nematocida = idéntica infección que en el control
 - 2 - 4 = Etapas intermedias de la infección

381823



TABLA

Materia activa	Efecto nematocida con % de concentración de materia activa					
	0,02 %		0,005 %		0,001 %	
	A	B	A	B	A	B
3-(metil-carbamoiloximino)-azacicloheptano-2-ona	0	0	0	0	3	1

5.

Los siguientes ejemplos sirven para aclarar el procedimiento según la invención. Las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

10.

EJEMPLO 1

15.

A una suspensión de 15 g de 3-hidroxiimino-azacicloheptan-2-ona y 3 cc de trietilamina en 180 cc de acetona se adiciona a gotas, bajo agitación y a temperatura ambiente, 6 g de isocianato metílico. Tras extinguirse la reacción, se agita la mezcla reaccional durante 12 horas a temperatura ambiente. El clorhidrato de trietilamina precipitado por cristalización, se separa y lo filtrado se concentra. Tras el enfriado precipita por cristalización el producto reaccional. La 3-(metilcarbamoiloximino)-azacicloheptan-2-ona, tras recristalizar en tetrahidrofurano/pentano, tiene el punto de fusión de 132-133°.

20.

En la forma descrita en el ejemplo precedente se obtienen los siguientes compuestos:

25.

- 3-(etil-carbamoiloximino)-azacicloheptan-2-ona, Pf: 105-108°
(descomposición)
- 3-(n-propil-carbamoiloximino)-azacicloheptan-2-ona, Pf: 93-96°
- 3-(n-butyl-carbamoiloximino)-azacicloheptan-2-ona, Pf: 97-99°

381823



- 3-(n-octil-carbamoiloximino)-azacicloheptan-2-ona, Pf: 61-64^o
3-(n-dodecil-carbamoiloximino)-azacicloheptan-2-ona, Pf: 76^o
3-(n-tetradecil-carbamoiloximino)-azacicloheptan-2-ona,
3-(octadecil-carbamoiloximino)-azacicloheptan-2-ona, Pf: 88-89^o
5. 3-(octahidrometenopentalenil-carbamoiloximino)-azaciclohep-
tan-2-ona Pf: 162-164^o (descomposición)
3-(metil-carbamoiloximino)-5-tercibutil-azacicloheptan-2-ona,
3-(sec. butil-carbamoiloximino)-5-tercibutil-azacicloheptan-
-2-ona,
10. 3-(ciclopropil-carbamoiloximino)-azacicloheptan-2-ona,
3-(metilciclopropil-carbamoiloximino)-azacicloheptan-2-ona,
3-(ciclopentil-carbamoiloximino)-azacicloheptan-2-ona,
3-(3-metil-6-isopropil-ciclohexil-carbamoiloximino)-azaciclo-
heptan-2-ona, Pf: 137-138^o
15. 3-(1',3',3'-trimetil-norbornil-carbamoiloximino)-azaciclohep-
tan-2-ona, Pf: 148-150^o
3-(bornil-carbamoiloximino)-azacicloheptan-2-ona, Pf: 159-161^o
3-(biciclo[4.1.0]heptil(7)-carbamoiloximino)-azacicloheptan-
-2-ona, Pf: 120-122^o (descomposición)
20. 3-(metil-N-ciclohexil-carbamoiloximino)-azacicloheptan-2-ona,
3-(ciclohexil-carbamoiloximino)-azacicloheptan-2-ona
Pf: 131-134^o
3-(N-metil-N-ciclopropil-carbamoiloximino)-azacicloheptan-2-
ona,
25. 3-(alil-carbamoiloximino)-azacicloheptan-2-ona, Pf: 81-87^o
3-(N,N-dialil-carbamoiloximino)-azacicloheptan-2-ona,
3-(metalil-carbamoiloximino)-azacicloheptan-2-ona,
3-(cloralil-carbamoiloximino)-azacicloheptan-2-ona,
3-(alil-carbamoiloximino)-5-tercibutil-azacicloheptan-2-ona,

381823



- 3-(fenil-carbamoiloximino)-azacicloheptan-2-ona, Pf:130-132^o
3-(4'-clororofenil-carbamoiloximino)-azacicloheptan-2-ona,
Pf: 145-146^o
3-(3',4'-diclorofenil-carbamoiloximino)-azacicloheptan-2-ona
5. Pf:144-146^o
3-(3'-tolil-carbamoiloximino)-azacicloheptan-2-ona,
3-(4'-metoxifenil-carbamoiloximino)-azacicloheptan-2-ona,
3-(bencil-carbamoiloximino)-azacicloheptan-2-ona, Pf:158-160^o
3-(4'-clorobencil-carbamoiloximino)-azacicloheptan-2-ona,
10. 3-(fenetil-carbamoiloximino)-azacicloheptan-2-ona,
3-(4'-clorofenil-carbamoiloximino)-5-tercibutil-azaciclohep-
tan-2-ona,
3-(4'-clorobencil-carbamoiloximino)-5-tercibutil-azaciclohep-
tan-2-ona,
15. 3-(4'-nitrofenil-carbamoiloximino)-azacicloheptan-2-ona
Pf: 186-190^o (descomposición)

EJEMPLO 2

- a) 14,2 g (0,1 moles) de azacicloheptadion-(2,3)-oxima-(3)
se suspenden en 170 cc de acetona absoluta y 7 cc de
20. trietilamina y se hacen gotear en el transcurso de aproxi-
madamente 1 hora a temperatura ambiente 22,8 g (0,4 mo-
les) de isocianato metílico. Después de agitar durante
12 horas se concentra en vacío y el residuo recristali-
za en tetrahidrofurano/pentano. Se obtiene la 1-(metil
25. carbamoil)-3-(metilcarbamoiloximino)-azacicloheptan-2-
ona en rombos incoloros de punto de fusión 148-151^o.
El rendimiento asciende al 42,6% o a 10,9 g.
b) 10,0 g (0,05 moles) de 3-(metilcarbamoiloximino)-azaci-
cloheptan-2-ona (preparado según el ejemplo 1) se ca-

381823



5. lientan durante 15 horas a 90° en una mezcla de 100 cc de tolueno absoluto, 20 cc de piridina absoluta y 3,9g (0,07 moles) de isocianato metílico. Luego la solución reaccional se evapora, se fija en agua y se agota con éter. El residuo del éter recristaliza en tetrahidrofurano/pentano o con éster acético y se obtienen 6,0 g o el 47% del valor teórico de la 1-(metilcarbamoil)-3-(metilcarbamoiloximino)-azacicloheptan-2-ona de punto de fusión 149-151°.

10.

EJEMPLO 3

10,0 g (0,05 moles) de 3-(metilcarbamoiloximino)-azacicloheptan-2-ona se calientan a 100° durante 6 horas con 150 cc de tolueno absoluto, 20 cc de piridina absoluta y 10,9 g (0,1 moles) de isocianato n-butílico. Se evapora al vacío hasta sequedad y el residuo se fija en éter y agua. El aceite que queda de la extracción etérea lavada hasta neutralización, se separa cromatográficamente con 400 g de gel de sílice y benceno/cloroformo/etanol 3:1:1 como agente de elución y se dispone para su cristalización. Recristalizado con éter-pentano, se obtiene el 1-(n-butylcarbamoil)-3-(metilcarbamoiloximino)-azacicloheptan-2-ona de punto de fusión 71-72°.

15.

20.

Análogamente a los ejemplos 2 y 3 se prepararon los siguientes compuestos:

25.

1-(etilcarbamoil)-3-(metilcarbamoiloximino)-azacicloheptan-2-ona Pf: 135-136°

1-(p-propilcarbamoil)-3-(metilcarbamoiloximino)-azacicloheptan-2-ona Pf: 95-96°

1-(ciclohexilcarbamoil)-3-(metilcarbamoiloximino)-azacicloheptan-2-ona aceite n_D^{50} 1,5175



381823

agentes según la invención pueden contener todavía abonos etc.

5. Las nuevas materias activas se emplean para la desinfección del suelo en forma sólida o líquida. Para la desinfección del suelo son tales agentes especialmente ventajosos, ya que garantizan una uniforme distribución de la materia activa sobre una capa de suelo que alcanza de 15 hasta 25 cm de profundidad. La forma y manera de aplicarlas dependen en especial de la clase de los animales contra los que ha de luchar, el clima, y el estado del suelo. Como que las nuevas materias activas no son fitotóxicas y no afectan el poder germinativo pueden emplearse también sin observar un llamado tiempo de carencia antes o después del sembrado o el plantado.
10. Igualmente con los nuevos agentes pueden tratarse cultivos vegetales ya existentes. Como que las materias activas poseen pronunciadas cualidades de acción sistémica, la aplicación puede tener lugar sólo sobre las partes de vegetales a flor de tierra.
- 15.

20. Las siguientes formas de elaboración de los agentes antiparasitarios según la invención aclaran la invención; si no se expresa lo contrario, las partes significan partes en peso.

Agente de espolvoreo

25. Para la preparación de un agente de espolvoreo a) al 10%, b) al 5% y c) al 2% se emplean las siguientes sustancias:

- a) 10 partes de 3-(etil-carbamoyloximino)-azacicloheptan-2-ona,
5 partes de ácido silícico altamente disperso,

381823



- 85 partes de talco;
- b) 5 partes de 3-(metil-carbamoiloximino)-azacicloheptan-2-ona,
- 95 partes de talco;
5. c) 2 partes de 3-(n-propil-carbamoiloximino)-azacicloheptan-2-ona,
- 1 parte de ácido silícico altamente disperso,
- 97 partes de talco.

Las materias activas se mezclan y muelen con los vehículos. Los agentes de espolvoreo obtenidos se emplean por ejemplo para la lucha contra insectos del suelo y los diferentes insectos que viven en estadios de desarrollo en el suelo.

Agente de dispersión

15. Para la preparación de un agente de dispersión al 5% se emplean las siguientes materias:
- 5 partes de 3-(metil-carbamoiloximino)-azacicloheptan-2-ona,
- 35 partes de talco,
20. 60 partes de carbonato cálcico.

Las materias activas se mezclan y muelen con los vehículos. El agente de dispersión así obtenido se utiliza por ejemplo en la protección de vegetales por distribución en el suelo para la lucha contra nemátodos.

25. Granulado

Para la preparación de un granulado al 5% se utilizan las siguientes substancias:

- 5 partes de 3-(metil-carbamoiloximino)-azacicloheptan-2-ona,

381823



- 3 partes de polietilenglicol,
- 0,5 partes de ácido silícico ligero,
- 91,5 partes de calgrita (0,4-0,8 mm ϕ)

Para la preparación de un granulado al 10% se uti-

5. lizan las siguientes materias:

- 10 partes de 1-(metilcarbamoil)-3-(metilcarbamoiloximi-
no)-azacicloheptan-2-ona,
- 3 partes de polietilenglicol,
- 1 parte de ácido silícico ligero,

10. 86 partes de calgrita (0,4-0,8 mm ϕ)

La materia activa se disuelve en alcohol y conjun-
tamente con el polietilenglicol se extiende sobre la calgrita.
El alcohol se evapora con un agitado continuo. Finalmen-
te se agrega el ácido silícico y se mezcla hasta que el gra-
nulado, es homogéneo. El granulado obtenido se adapta para
la protección de vegetales y despensas.

15.

Polvos para rociado

Para la preparación de un polvo para rociado a) al
50%, b) al 40%, c) al 25% y d) al 10% se emplean las siguien-
tes partes componentes:

20.

a) 50 partes de 3-(etil-carbamoiloximino)-azacicloheptan-
-2-ona,

5 partes de un condensado de ácido naftalinsulfónico,
ácido benzensulfónico y aldehído fórmico,

25.

5 partes de ácido dibutilnaftalinsulfónico,

5 partes de creta de champagne,

20 partes de ácido silícico,

15 partes de caolín;

b) 40 partes de 3-(metil-carbamoiloximino)-azacicloheptan-

381823



- 2-ona,
- 1 parte de ácido dibutilnaftalinsulfónico,
5 partes de sal sódica del ácido ligninsulfónico,
2 partes de una mezcla 1:1 de creta de champagne y
celulosa hidroxietílica,
5. 30 partes de caolín,
22 partes de silicato sódico-alumínico;
- c) 25 partes de 3-(odadecil-carbamoiloximino)-azacicloheptan-2-ona,
10. 5 partes de sal sódica de taururo ocoilmotílico,
2,5 partes de un condensado de formaldehído/ácido naptalinsulfónico,
0,5 partes de celulosa carboximetílico,
5 partes de silicato potásico-alumínico neutro,
15. 62 partes de talco;
- d) 10 partes de 3-(alil-carbamoiloximino)-azacicloheptan-2-ona,
3 partes de una mezcla de sales sódicas de sulfatos de alcoholes grasos saturados,
20. 5 partes de un condensado de formaldehído/ácido naptalinsulfónico,
82 partes de caolín.

Las materias activas se mezclan íntimamente en mezcladores adecuados y se muelen en correspondientes molinos y laminadores. Se obtienen polvos para rociado que con agua pueden diluirse formando suspensiones de cualquier concentración deseada. Tales suspensiones se emplean en general para la protección de vegetales.

381823



Pastas

Para la preparación de una pasta al 45% se utilizan las siguientes substancias:

- 5. 45 partes de 3-(metil-carbamoyloximino)-azacicloheptan-2-ona,
- 5 partes de silicato sódico-alumínico,
- 14 partes de éter cetilpoliglicólico con 8 moles de óxido etilénico,
- 1 parte de éter oleilpoliglicólico con 8 moles de óxido etilénico,
- 10. 2 partes de aceite de husos,
- 23 partes de agua,
- 10 partes de polietilenglicol.

15. Las materias activas se mezclan y muelen íntimamente con las materias adicionales en aparatos adecuados para ello. Se obtiene una pasta de la que se pueden preparar por dilución con agua, suspensiones de cualquier concentración deseada. Estas suspensiones se utilizan principalmente para la lucha contra ácaros.

20. Emulsión

Para la preparación de un concentrado de emulsión al 10% se mezclan entre sí:

- 10 partes de 3-(metil-carbamoyloximino)-azacicloheptan-2-ona,
- 25. 55 partes de xileno,
- 32 partes de dimetilformamida,
- 3 parte de un emulgente de combinación (sulfonato cálcico de nonilfenol-poliexietileno y sulfonato cálcico de dodecibenceno).

381823



5.

radical cicloalquílico eventualmente substituido mediante alquilo con hasta 20 átomos de carbono o un radical arílico o aralquílico insubstituido o substituido mediante halógeno o grupos alquílicos, alcoxi, o halogenoalquílicos inferiores con hasta 4 átomos de carbono,

R₂ significa hidrógeno o el grupo $\begin{matrix} & R_3 \\ & \diagdown \\ -CON & \\ & \diagup \\ & H \end{matrix}$, en donde

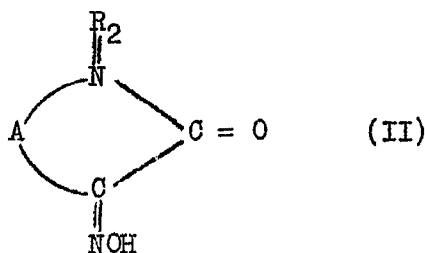
R₃ es un radical alquílico inferior con hasta 4 átomos de carbono, un radical cicloalquílico, arílico o aralquílico, y

10.

X significa oxígeno o azufre,

caracterizado porque una hidroxí-imino-azacicloheptanona de la fórmula II

15.



en la que

20.

A tiene la significación indicada bajo la fórmula I, se hace reaccionar eventualmente en presencia de un catalizador con un isocianato de la fórmula III:



o en caso de que R₂ signifique asimismo hidrógeno, con dos moléculas de isocianato de la fórmula IIIa

25.



Handwritten signature or initials.

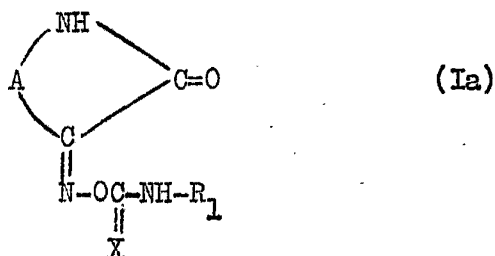
381823



en las que

R_1 y R_3 tienen las significaciones indicadas
bajo la fórmula I.

5. 2. Procedimiento según la reivindicación 1,
en que particularmente para la preparación de 3-(carbamoi-
loximino)-azacicloheptanona de la fórmula



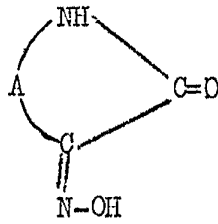
en la que

15. A significa un radical tetrametilénico even-
tualmente sustituido por un alquilo inferior
con 1-4 átomos de carbono,
20. R_1 significa un radical alquílico, alquenílico o
cicloalquílico eventualmente sustituido por
alquilo con hasta 20 átomos de carbono o un
radical arílico o aralquílico insustituido o
sustituido por halógeno o grupos alquílicos,
alcoxílicos o halogenalquílicos inferiores
con hasta 4 átomos de carbono, y
25. X significa oxígeno o azufre,
caracterizado por hacerse reaccionar, eventualmente en
presencia de un catalizador, una hidroxí-imino-azaciclohep-
tanona de la fórmula

127.



381823



(IIa)

5. en la que A tiene el significado dado bajo la fórmula Ia, con un isocianato de la fórmula



en la que R₁ tiene el significado dado bajo la fórmula Ia.

10. 3. Procedimiento para la preparación de 3-(carbamiloximino)-azacicloheptanonas

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 23 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 15 de Julio de 1969

p.a.

JOSE ISERN

p. p.

Firmado: JOSE F. NIETO