

402228

28



28 ABR 1972

Int. Cl.: A01N, C07D

P.- 50.721

File 904.866
(Div.)

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por 20 AÑOS

A nombre de MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY

entidad norteamericana

establecida en 3M Center, Saint Paul, Minnesota, Estados Unidos de América

por: "UN METODO PARA IMPEDIR DAÑOS A LAS PLANTAS POR PARTE DE INSECTOS, ACARIDOS O NEMATODOS".

(Clase Internacional A01n, C07d)



25.4.72

- 1 -

POOR
QUALITY

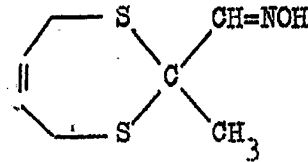
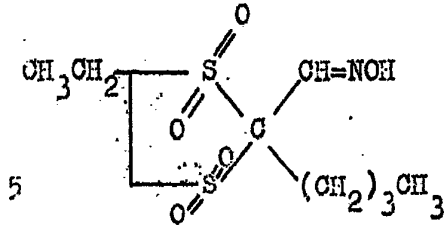
402228

R₁, R₂ y R₃ se escogen, independientemente, del grupo
constituido por alcoholilo y alquenilo que tienen hasta 4
átomos de carbono, o R₁ y R₂ tomados juntos, forman un
grupo alcoholileno o alquenileno que tiene hasta 12 átomos
5 de carbono, teniendo de 2 a 5 átomos de carbono en la ca
dena que enlaza los átomos de azufre, R₄ es hidrógeno o
alcoholilo de hasta 4 átomos de carbono, y R₅ y R₆ se esco
gen, independientemente, del grupo constituido por hidró
geno y radicales alcoholilo, cicloalifáticos, alcoxi y al
10 quenilo, que tienen hasta unos 10 átomos de carbono, y
solamente uno de R₅ y R₆ puede ser hidrógeno.

En los compuestos preferidos al presente, de es
ta Invención, R₃ es metilo o etilo, R₁ y R₂, juntos, o
bien contienen no más de 5 átomos de carbono o forman un
15 eslabon alcoholileno que tiene 2 ó 3 átomos de carbono en
la cadena que enlaza los átomos de azufre. R₄ es hidró
geno, R₅ es metilo o etilo y R₆ es hidrógeno. Tales com
puestos son preferidos, dado que muestran un grado supe
rior de actividad nematocida, aunque la totalidad de los
20 compuestos aquí descritos tienen un cierto grado de acción
nematocida.

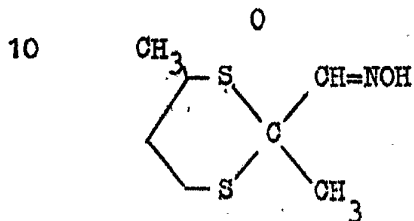
Las oximas utilizadas como sustancias de parti
da en ambos procedimientos de síntesis, alternativos, an
tes descritos, pueden prepararse a partir de los aldehi
25 dos o cetonas correspondientes, mediante reacción con clor

402228



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

5-formil-5-metil-4,6-
-ditiépinaoxima



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

Los aldehidos y cetonas, precursores, utiliza-
dos para preparar oximas útiles, pueden obtenerse median-
te métodos conocidos en la técnica, por ejemplo, la reao-
ción de alfa-cetoaldehidos con mercaptanos, como se des-
cribe 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 formi-
lación o alcanoilación de átomos de carbono ditio-susti-
tuidos, en presencia de bases muy fuertes, como se des-

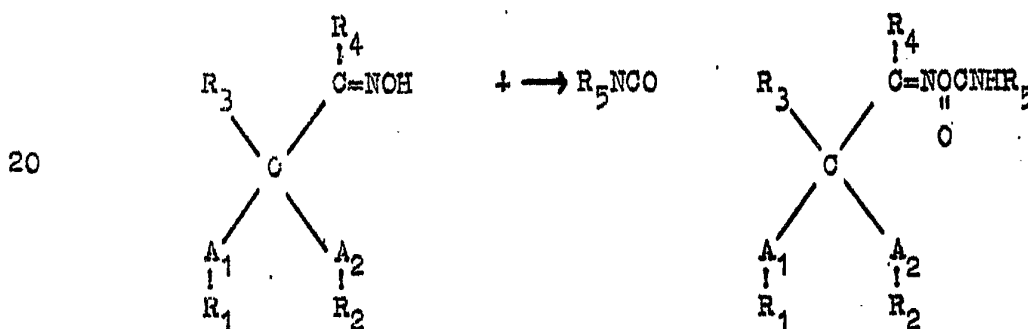
402228



cribe por E.J. Corey y otros, *Angewandte Chemie*, Edición Internacional, 4, 1075 (1965).

Quando la reacción de alfa-cetoaldehidos con mercaptanos, se aplica a alfa-dicetonas simétricas, sola
 5 mente 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
 10 prepararse por una diversidad de caminos, partiendo de las oximas correspondientemente sustituidas. Un camino de síntesis implica la adición de un isocianato a la óxima sustituida que tiene sustituyentes R_1, R_2, R_3 y R_4 , que corresponden al compuesto deseado, y se ilustra mediante
 15 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:



25

25.4.72

402228



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 hidroxilo 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

25.4.72

402228

28 ABR 1972



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 trietilamina 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.

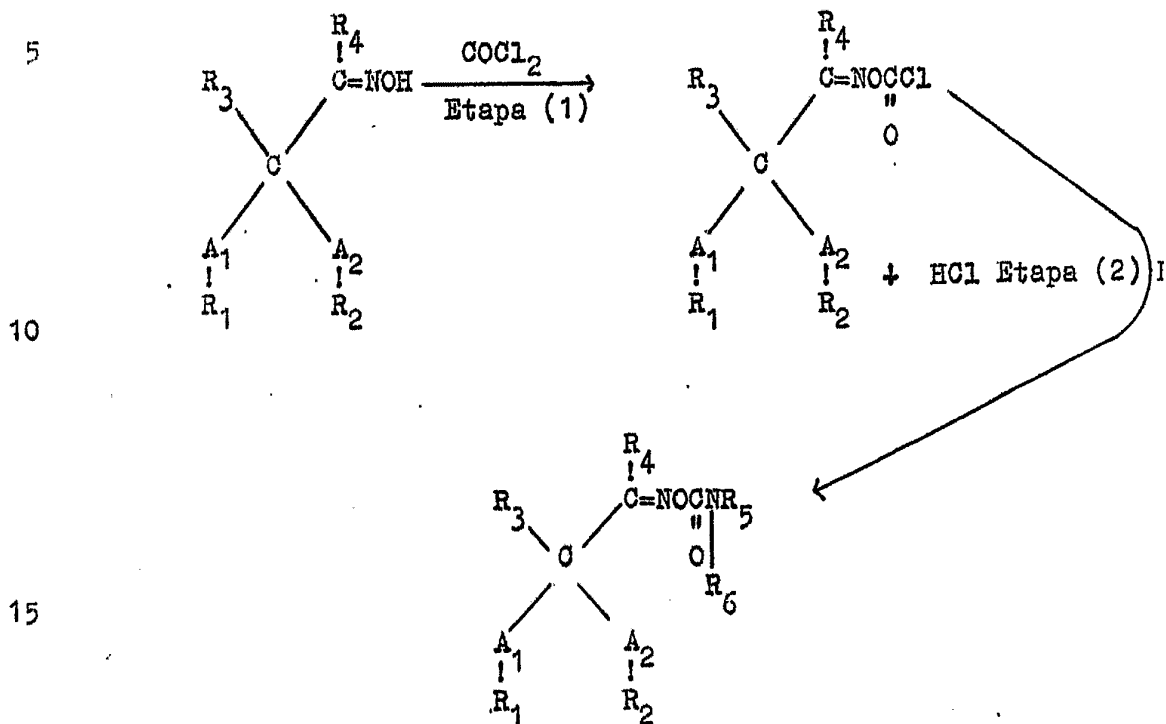
El producto de carbamoiloxima formado, bien un sólido o un líquido oleoso, puede recuperarse desde la mezcla de reacción, mediante medios conocidos en la técnica, por ejemplo, destilación en vacío para eliminar el disolvente y el isocianato en exceso.

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

402228



ma de esta Invención. La síntesis se ilustra mediante las siguientes ecuaciones en las que A₁, A₂, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ y R₆ son como se ha indicado anteriormente:



En la etapa (1) anterior, una solución del com-
 20 puesto 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-
 25 lina. La reacción puede llevarse a cabo a una temperatu-

402228



ra 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, habitualmente, 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 reactivo que contiene una función amina reactiva, etapa (2) anterior, se efectúa en presencia de disolventes para dicho reactivo, tales como agua, dioxano, tolueno o cloroformo, a temperaturas comprendidas entre unos -40°C y unos 80°C y, preferentemente, a temperaturas inferiores a unos 40°C , tanto mas 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 sulfonilo, de la presente Invención, se prepararon oxidando los correspondientes compuestos carbamoiloxima enlazados por sulfuro, de la Invención, con soluciones diluidas de ácido peracético, o con metaperyodato sódico. Altern-

28 APR 1972

402228

5 nativamente, 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.

10 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

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

20 Se añaden 11,6 g (0,1 moles), de N,N,N',N'-tetrametilendiamina, a 71,5 ml de n-butillitio 1,4 N, 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
25 se lavan con 100 ml de hidróxido potásico al 2 por cien-

402228



to 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.

5 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)propionaldehídoxima.

15 Se disuelven en 30 ml de cloroformo cuatro gotas de trietilamina y 3,8 g (23 milimoles) de α, α -bis(metiltio)propionaldehídoxima. Se añaden, 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 recristaliza en hexano/benceno (50/50) y el producto tiene un punto de fusión de 62-65°C. Su espectro infrarrojo y su espectro de resonancia magnética de protón, concuerdan con la estructura

20

25

402228



atribuida al compuesto carbamoiloxima deseado.

Análisis para $C_7H_{14}N_2O_2S_2$:

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

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

5

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

10

TABLA I

Ejemplo Nº	Reactivos		Producto
	Oxima	Isocianato	
2	α, α -bis (metiltio)-propionaldehidoxi ma	Isocianato de n-butilo	N-n-butiltiocar- bamato de α, α - -bis(metiltio)-pro- pionaldehidoxima.
15	"	Isocianato de alilo	N-alilcarbamato de α, α -bis- (metiltio)-propio- naldehidoxima.
4	"	Isocianato de etilo	N-etilcarbamato de α, α -bis(metil- tio)-propionaldehi- doxima.
20	"	Isocianato de ciclohexilo	N-ciclohexilcarba- mato de α, α -bis- (metiltio)-propio- naldehidoxima.

25

25.4.72

402228



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 reflujo durante 4 horas, en cuyo tiempo se separan en
un colector de Dean-Stark unos 175 ml de agua. La solu-
10 ción de color pardo oscuro, se agita durante 6 horas a
temperatura ambiente y se vierte después en 300 ml de
éter dietílico. Esta solución se lava con 500 ml de solu-
ción al 5 por ciento de bicarbonato sódico, después con
500 ml de agua y se seca sobre sulfato magnésico. La solu-
15 ción desecada se somete a destilación fraccionada bajo
vacío de una trompa de agua y se examina mediante análi-
sis infrarrojo la fracción que hierve entre 105 y 108°C.
El espectro de la fracción concuerda con la estructura
del 2-formil-2-metil-1,3-diotolano.

20

Análisis para $C_5H_8O_3$

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

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

25

Empleando el método general descrito, se prepa

402228



ran, partiendo de sustancias de partida conocidas, los siguientes derivados de compuestos α -dicarbonílicos, útiles como intermedios para la preparación de las óximas intermedias, de la presente Invención. Estos intermedios se identifican por sus métodos de síntesis y sus espectros infrarrojos.

- 2-formil-2-metilciclohexano-1,3-ditiolano,
- 2-formil-2,4,6-trimetil-1,3-ditiano,
- 2-formil-2-metil-1,3-ditiano;
- 10 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,
- 15 2-acetil-2-metil-1,3-ditiolano,
- 2-acetil-2,4-dimetil-1,3-ditiolano, y
- 2-etil-2-propionil-1,3-ditiolano.

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-ditiolanoxi-
ma, se lavan con una solución fría de etanol-agua (1:1),

402228



(200 ml), y se seca en vacío. Punto de fusión, 104-106,5°C.

Análisis para $C_5H_9NOS_2$

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

5

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

10

2-formil-2-metilciclohexano-1,3-ditiolanoxima,

2-formil-2,4,6-trimetil-1,3-ditianoxima,

2-formil-2-metil-1,3-ditianoxima,

15

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

2-formil-2,5-dimetilbenzo-1,3-ditiolanoxima,

2-formil-2-metil-4-fenil-1,3-ditiolanoxima,

2-formil-2,4-dimetil-1,3-ditianoxima,

4-etil-2-formil-2-metil-1,3-ditiolanoxima,

20

2-acetil-2-metil-1,3-ditiolanoxima,

2-acetil-2,4-dimetil-1,3-ditiolanoxima, y

2-etil-2-propionil-1,3-ditiolanoxima.

25

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

402228

28 APR 1972



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 man-
tiene la temperatura de la reacción entre -5 y + 5°C, 32,6
5 g (0,20 moles) de la oxima del 2-formil-2-metil-1,3-ditio-
lano disueltos en 200 ml de éter dietílico. Una vez con-
cluida la adición, la mezcla de reacción se agita durante
una hora más a 0°C, y después se filtra. El filtrado in-
coloro se reduce, en volumen, hasta 240 ml.

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

20

EJEMPLO 7

Oxima del 4-butil-2-formil-2-metil-1,3-ditiolano, N,N-dime-
tilcarbamato

Empleando el procedimiento del Ejemplo 6 y re-
emplazando el 2-formil-2-metil-1,3-ditiolano con 4-butil-
25 -2-formil-2-metil-1,3-ditiolano, se obtiene el producto

402228



deseado, como indica el análisis espectral infrarrojo, en forma de cristales blancos, cuando se recristaliza a partir de n-hexano.

5

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 trietila
mina y 50 ml de acetona, se añaden 30,8 g (0,54 moles)
10 de isocianato de metilo en 50 ml de acetona. Esta mezcla
se reacción se calienta a reflujo durante 12 horas, se
enfria 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 par
15 tir 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.

20

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

Empleando el procedimiento del Ejemplo 8, se ob
tienen los productos de la siguiente Tabla, utilizando,
como reactivos, isocianatos disponibles comercialmente.
25 Las oximas pueden prepararse como en el Ejemplo 6.

402228



TABLA II

Ejemplo Nº	Reactivos		Producto
	oxima	Isocianato	
9	2-formil-2- -metil-1,3- -ditiolano- xima	Isocianato de etilo	N-etilcarbamato de 2-formil-2-metil-1,3- -ditiolanoxima, P.F. 122-125°C.
10	"	Isocianato de n-butilo	N-n-butilcarbamato de 2-formil-2-metil-1,3- -ditiolanoxima, P.F. 67-70°C.
11	"	Isocianato de alilo	N-alilcarbamato de 2-formil-2-metil-1,3- -ditiolanoxima, P.F. 53-54°C.
12	2-formil-2- -metil-1,3- -ditiolanoxima, P.F. 145-147,5 °C.	Isocianato de metilo	N-metilcarbamato de 2-formil-2-metil-1,3- -ditianoxima, P.F. 96-99°C
13	2-formil-2,4- -dimetil-1,3- -ditiolanoxima, P.F. 63-65°C.	Isocianato de metilo	N-metilcarbamato de 2-formil-2,4-dimetil- -1,3-ditiolanoxima, P.F. 73-76°C.
14	2-formil-2,4,- 6-trimetil-1,3- -ditianoxima	Isocianato de metilo	N-metilcarbamato de 2-formil-2,4,6-tri- metil-1,3-ditianoxi- ma, P.F. 45-50°C.
15	2-formil-2- -metilciclo hexano-1,3- -ditiolanoxima	Isocianato de metilo	N-metilcarbamato de 2-formil-2-metil- ciclohexano-1,3-di- tiolanoxima, P.F. 132-134°C.
16	2-formil-2- -metil-1,3- -ditiolano- xima	Isocianato de terc-butilo	N-terc-butilcarba- mato de 2-formil-2- -metil-1,3-ditiola- noxima, P.F. 84-86°C.

25.4.72

402228



TABLA II (continuación)

Ejemplo Nº	Reactivos oxima	Isocianato metilo	Producto
17	2-formil-2,5- -dimetilbenzo -1,3-ditiolanoxima	Isocianato de metilo	N-metilcarbamato de 2-formil-2,5-dimetil- benzo-1,3-ditiolano- xima, P.F. 125-127°C.
18	2-formil-2-me- til-4-fenil-1,3- -ditiolanoxi- ma	Isocianato de metilo	N-metilcarbamato de 2-formil-2-metil-4- -fenil-1,3-ditio- lanoxima, P.F. 129- 132°C.
19	2-formil-2,4- -dimetil-1,3- ditianoxima	Isocianato de metilo	N-metilcarbamato de 2-formil-2,4-dimetil- -1,3-ditianoxima, P.F. 106-107°C.
20	4-etil-2-for- mil-2-metil- -1,3-ditio- lanoxima	Isocianato de metilo	N-metilcarbamato de 2-etil-2-formil-2- -metil-1,3-ditio- lanoxima.
21	2-acetil-2- -metil-1,3- -ditiolano- xima	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- -ditiolanoxi- ma	Isocianato de metilo	N-metilcarbamato de 2-acetil-2,4-dimetil- -1,3-ditiolanoxima, P.F. 89-92°C.

Ejemplo 23

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

402228

28



A una solución fría (0-5°C), agitada, de N-metilcarbamato 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 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 infrarrojo concuerda con la estructura asignada.

Ejemplo 24

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

A una solución fría (0-5°C) de N-metilcarbamato de 2-formil-2-metil-1,3-ditiolanoxima, (4,4 g, 0,02 moles) en metanol (100 ml), se añaden 4,3 g (0,02 moles) de metaperyodato sódico, en 50 ml de agua. Se necesita refrigeración 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 concentra en vacío, obteniéndose un aceite que solidifica lentamente. Por recristalización a partir de acetato de etilo: benceno (1:1) se obtienen cristales de co

402228



lor beige, Punto de fusión 96-97°C (descompone). El espectro infrarrojo de este compuesto concuerda con la estructura asignada.

5 Ejemplo 25

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

10 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
15 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
20 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
25 filtración. Enfriando el filtrado se obtiene una segunda cristalización de producto.

402228



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

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

10 15 Se encontró que los compuestos siguientes tenían un grado de actividad como nematocidas, acaricidas o insecticidas, particularmente elevado :

20 N-metilcarbamato, de 2-formil-2-metil-1,3-ditio lanoxima,

N-metilcarbamato, de 2-formil-2-metil-1,3-ditio lanoxima,

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

25

25.4.72

402228

28



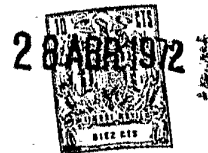
Aún cuando la totalidad de las carbamoiloximas que caen dentro de la extensión de la presente Invención, como se ha indicado en la fórmula general antes expuesta, exhiben alguna actividad nematocida o insecticida, ha de comprenderse que algunos son más eficaces que otros. Los compuestos enumerados son ejemplos de realizaciones preferentes, que muestran elevada actividad, en especial 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 pasticidas que contienen los compuestos como sustancia tóxica, comprenden, habitualmente, 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 agua con ayuda de agentes tenso-activos adecuados, es decir, agentes dispersantes y emulgentes.

La elección del agente dispersante y del emulgente, 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

402228



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, 5 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.

10 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 carozo de maiz, tierra de batán, y sustancias semejantes. En la formulación 15 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 pueden aplicarse por Hectárea tratada con una cantidad de agua comprendida entre 20 unos 3,78 y unos 756 litros o más, o con una cantidad de excipiente sólido inerte, o diluyente, comprendida entre unos 2,25 y unos 225 kgs. La concentración en el concentrado líquido varía, habitualmente, desde el 5 al 30 por 25 ciento en peso, y en las formulaciones sólidas desde el

402228



2 al 80 por ciento en peso, aproximadamente, las formula
ciones se aplican en cantidades que contienen desde 0,28
a 17 kgs., aproximadamente, de sustancia tóxica activa,
por hectérea.

5 Los pesticidas aquí estudiados evitan el ataque
por insectos, ácaros y nematodos a plantas u otras sustan
cias 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,
10 cuando se emplean en cantidad suficiente para matar o re
peler a los insectos, no queman o dañan a las plantas.
Los tóxicos son lo suficientemente inertes desde el pun
to de vista químico para ser compatibles con, práctica
mente, cualesquiera otros constituyentes de la fórmula
15 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 as
censión por la raíz, pueden matar las plagas que se ali
mentan sobre ellas. Además, sus propiedades son tales que
20 ellos no son inaceptablemente peligrosos para el usua
rio.

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

25

25.4.72

402228

28 APR 1972

5

REIVINDICACIONES

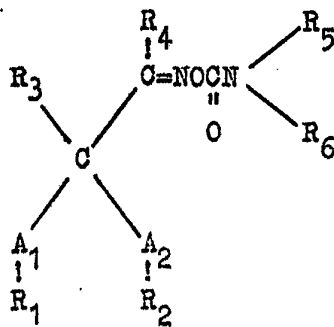
10

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:

15

1.- Un método para impedir daños a las plantas por parte de insectos, acáridos o nemátodos, que comprenden de aplicar a las plantas, o al suelo en el cual crecen, una cantidad efectiva de un compuesto que tiene la fórmula

20



25

25.4.72

- 27 -

402228



en la que A_1 y A_2 son independientemente seleccionados del grupo que consiste en enlaces tio, sulfinil y sulfo-
nil, R_1 , R_2 y R_3 son independientemente seleccionados del grupo que consiste en alcoholo inferior y alqueno-
inferior, y R_1 y R_2 , tomados conjuntamente, forman un
5 grupo de enlace de alcoholeno o alqueno-
inferior, y R_1 y R_2 , tomados conjuntamente, forman un grupo de enlace de alcoholeno o alqueno-
inferior, que tiene hasta 12 átomos de carbono, de los cuales de 2 a 5 átomos de carbono forman una cadena que enlaza los átomos de azufre, R_4 es hidrógeno o alcoholo inferior, y R_5 y
10 R_6 son independientemente seleccionados del grupo que consiste en hidrógeno, alcoholo, cicloalifático, alcoxi y alqueno-
inferior, que tienen hasta 10 átomos de carbono, y no más de uno de R_5 y R_6 es hidrógeno.

2.- "UN METODO PARA IMPEDIR DAÑOS A LAS PLANTAS
15 POR PARTE DE INSECTOS, ACARIDOS O NEMATODOS".

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

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

Madrid,

P.A.

28 ABR 1972

Alberto de Elizaburu
Por Poderes

MAL/25.4.72

- 28 -

A handwritten mark or signature, possibly initials, located at the bottom left of the page. It consists of several overlapping loops and lines.