



PATENTE DE INVENCION
=====

Ref: Le A 14 559-Sp.

418502

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para preparar carbamidoximas N-sul-
feniladas.

Int. Cl.: C07C, A01N

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente
en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

=====

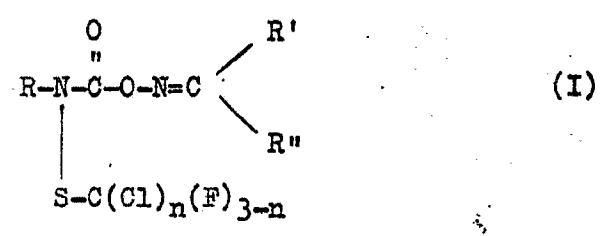
El presente invento se refiere a un procedimien-
to para preparar nuevas carbamidoximas N-sulfeniladas
que tienen propiedades fungicidas y bactericidas.

Ya se dió a conocer que N-metilcarbamidoximas
5. N-sulfeniladas que se derivan de ésteres de ácido N-hi



5. droxi-imidotioacético, tienen actividades insecticidas, acaricidas y fungicidas (compárese: Patente publicada no examinada de la Rep. Fed. Alemana No. 2.016.623). Mientras que el efecto insecticida de esas sustancias activas conocidas es en parte satisfactorio para la aplicación práctica, la potencia fungicida es apenas suficiente.

Ahora se ha encontrado que tienen fuertes propiedades fungicidas y bactericidas las nuevas carbamidoximas N-sulfeniladas de la fórmula general



10. en la que R es alquilo, cicloalquilo y arilo, pudiendo el último estar eventualmente sustituido por halógeno, nitro, alquilo de bajo peso molecular, trifluormetilo y/o alcoxi de bajo peso molecular, R' y R'' son alquilo y alqueno eventualmente sustituidos por alcoxicarbonilo y amidocarbonilo;

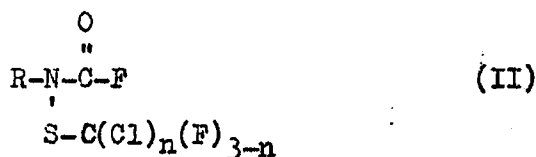
15. además, cicloalquilo y arilo, pudiendo el último estar sustituido por halógeno, ciano, nitro, trifluormetilo, alquilo de bajo peso molecular y alcoxi de bajo peso molecular, y además, ciano, halógeno y los grupos alcoxicarbonilo y amidocarbonilo, y además, R' y R'' conjuntamente pueden representar

20. cicloalquilideno con 5 a 6 átomos de carbono, pudiendo el radical cicloalquilideno estar eventualmente sustituido por alquilo de bajo peso molecular, alqueno de bajo peso molecular y cicloalquilo, y n significa los números 0, 1, 2 y 3.

25. Además, se ha encontrado que se obtienen las carbamidoximas N-sulfeniladas de la fórmula (I), de tal manera que



fluoruros de ácido carbámico N-sulfenilados de la fórmula



en la cual R y n tienen los significados arriba definidos, se hacen reaccionar con una oxima de la fórmula

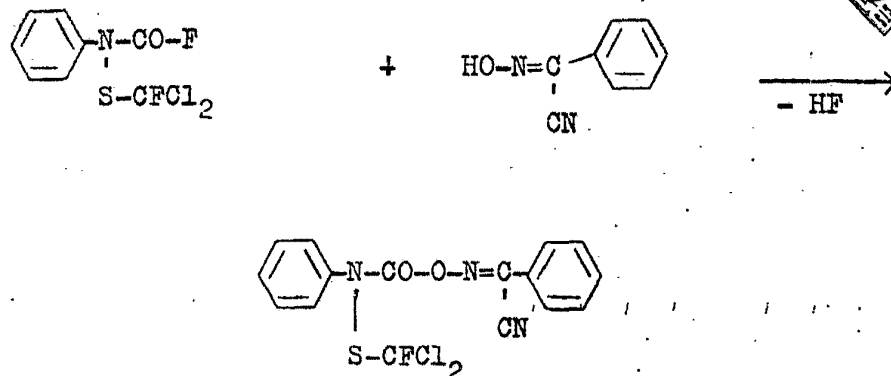


5. en la cual R' y R'' tienen los significados arriba definidos, en presencia de un diluyente y de un agente ligador de ácidos.

10. Ha de considerarse pronunciadamente sorprendente el hecho de que los compuestos según la invención muestran una actividad fungicida y bactericida superior a aquella de las metilcarbamidoximas sulfeniladas anteriormente conocidas que se derivan de ésteres de ácido N-hidroxi-imidotioacético, y además una muy buena eficacia microbicida contra bacterias, mohos y levaduras que supera a aquella de los productos usuales, con el resultado de que pueden ser aplicados para la

15. protección de materiales orgánicos contra microbios. Por consiguiente, las sustancias según el invento representan un enriquecimiento de la técnica.

20. Aplicándose, como materiales de partida, fluoruro de ácido N-(fluordiclorometiltio)-N-fenilcarbámico y α -oximino fenilacetónitrilo, el desarrollo de la reacción puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas:



Los fluoruros de ácido carbámico N-sulfenilados a aplicar como sustancias de partida, están definidos por la fórmula (II). En esta fórmula, R representa preferiblemente alquilo con hasta 4 átomos de carbono y fenilo que pueden estar sustituidos por flúor, cloro, nitro, metilo, trifluorometilo y metoxi; n representa preferiblemente los números 1, 2 y 3. Los compuestos de la fórmula (II) son conocidos (compárese: Patente publicada de la República Federal Alemana No. 1.297.095). Además de los compuestos ahí descritos, pueden emplearse, entre otros, todavía los siguientes fluoruros de ácidos carbámicos sulfenilados: fluoruro de ácido N-(trifluorometiltio)-N-metilcarbámico, (P.e.760 = 100-103°C); fluoruro de ácido N-(difluorclorometiltio)-N-metilcarbámico (P.e.70 = 68-73°C); fluoruro de ácido N-(triclorometiltio)-N-fenilcarbámico (P.f. = 59-62°C); fluoruro de ácido N-(fluordiclorometiltio)-N-(2-clorofenil)-carbámico (P.e.15 = 152-158°C). La preparación de estos compuestos procede en la forma conocida de la literatura.

Las oximas necesarias para la reacción están definidas por la fórmula (III). En esta fórmula, R' y R" representan cada uno preferiblemente alquilo con hasta 20 átomos de carbo



- no, pudiendo este radical estar sustituido preferiblemente por alcóxicarbonilo con en total hasta 5 átomos de carbono; además, preferiblemente ciclohexilo y fenilo que puede estar sustituido eventualmente por flúor, cloro, ciano, nitro, metilo, trifluormetilo y/o metoxi; además, preferiblemente cloro, ciano y alcóxicarbonilo con en total hasta 7 átomos de carbono y amidocarbonilo. Además, R' y R" conjuntamente con el átomo de carbono de conexión, preferiblemente pueden formar un radical ciclopentilideno, ciclohexilideno y norbornilideno, los radicales pueden tener preferiblemente metilo y ciclohexilo como sustituyentes ulteriores. Como ejemplos de los compuestos de la fórmula (III), sean mencionados las oximas de los siguientes compuestos con grupos carbonilo: acetona, dietilcetona, isopropilmetilcetona, pinacolona, dipropilcetona, clorocetona, metilvinilcetona, óxido de mesitilo, 1,1-dimetoxiacetona, éster cianoacético, malodinitrilo, éster acetoacético, amida de ácido acetoacético, éster de ácido malónico, éster de ácido de acetondicarboxílico, ciclopentanona, ciclohexanona, alcanfor, acetofenona, 4-cloroacetofenona, 3-nitroacetofenona, benzalacetona, benzofenona, 4-clorobenzofenona, metil-(4-metoxifenil)-cetona, oximino-ter-butyl-acetonitrilo, oximino-fenil-acetonitrilo, oximino-(2-clorofenil)-acetonitrilo. La preparación de las oximas puede ser efectuada en la forma usual en laboratorios.
5. Como diluyentes entran en consideración todos los disolventes orgánicos inertes. A éstos pertenecen éteres, tales como éter dietílico, tetrahidrofurano y dioxano; hidrocarburos, tales como benceno; hidrocarburos clorados, tales como cloroformo y clorobenceno.
10. Para ligar el ácido fluorhídrico formado en la reacción,
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

a la mezcla de reacción se agrega una base de amina terciaria, tal como trietilamina o bien una base inorgánica, tal como un hidróxido de álcali o un carbonato de álcali. Pueden hacerse reaccionar también directamente los compuestos alcalinos de las oximas en fase acuosa.

5.

Las temperaturas de reacción pueden variar dentro de un margen amplio; por lo general, se trabaja entre 0° y 100°C, preferiblemente entre 20° y 40°C.

10.

En la realización del procedimiento se trabaja generalmente en cantidades molares. En muchos casos, se ha comprobado también ser ventajoso aplicar el componente de oxima en un pequeño exceso (de hasta un 20 % en peso).

15.

La elaboración de la mezcla de reacción procede en forma usual. Los productos de reacción como tales son ya sea aceites de color amarillo hasta pardo o sea sustancias cristalinas incoloras.

20.

Las sustancias activas según el invento muestran una fuerte actividad fungicida y bactericida. No dañan las plantas cultivadas en las concentraciones necesarias para combatir hongos y bacterias y tienen una baja toxicidad para animales de sangre caliente. Por estas razones son apropiadas para la aplicación como agentes protectores de plantas para combatir hongos y bacterias. Los agentes fungitóxicos en la tarea de la protección de plantas son aplicados para combatir arquimicetos, hifomicetos, ascomicetos, basidiomicetos y hongos imperfectos.

25.

30.

Las sustancias activas según el invento tienen un amplio espectro de acción y pueden ser aplicadas contra hongos y bacterias parasitarios que atacan las partes de planta crecidas encima del suelo o que atacan las plantas desde el sue



lo, así como contra agentes provocadores de enfermedades que son transferidos por las semillas.

5. Las sustancias activas según el invento comprobaron ser eficaces también en la lucha contra enfermedades del arroz. Así mostraron un efecto muy bueno contra hongos *Puccinellaria oryzae* y *Pellicularia sasakii*, por cuya razón pueden ser aplicadas para combatir simultaneamente estas dos enfermedades.

10. Los compuestos según la invención, sin embargo, actúan también contra otros hongos que atacan las plantas cultivadas, tales como por ejemplo *Cochliobolus myriabeanus*, *Mycosphaerella musicola*, *Cercospora personata*, *Botritis cinerea*, especies de *Alternaria*, *Verticillium alboatrum*, *Phialophora cinerescens* y especies de *Fusarium*, así como contra la bacteria *Xanthomonas*.

15. Las sustancias activas según la invención pueden ser llevadas a las siguientes formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pasta y granulados. Estas se preparan en forma en si conocida por ejemplo por mezclado de las sustancias activas con diluyentes, así como también solventes líquidos, gases licuados que se encuentran bajo presión y/o sustancias portadoras sólidas, eventualmente bajo utilización de agentes tensioactivos, o sea emulsionantes y/o dispersantes y/o agentes espumantes.

20. En caso de utilización de agua como diluyente, pueden utilizarse como disolventes auxiliares por ejemplo también solventes orgánicos. Como solventes líquidos entran básicamente en consideración: hidrocarburos aromáticos tales como xileno, tolueno, benceno o alquilbaftalenos, hidrocarburos aromáticos clorados o hidrocarburos alifáticos clorados, tales como

25.

30.



- clorobencenos, cloroetilenos o cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos tales como ciclohexano o parafinas, por ejemplo fracciones de petróleo, alcoholes tales como butanol o glicol, así como los éteres y ésteres, cetonas, tal como, acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona,
5. solventes polares fuertes tales como dimetilformamida y dimetilsulfóxido, así como agua; bajo agentes diluyentes o portadores gaseosos licuados se entienden aquellos líquidos que son gaseosos a temperatura normal y bajo presión normal, por
10. ejemplo gases propulsores de aerosol, tales como hidrocarburos halogenados por ejemplo freón; como portadores sólidos entran en consideración minerales naturales molidos tales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, attapulguita, montmorillonita o tierra de diatomeas y minerales sintéticos
15. molidos tales como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos; como agentes emulsionantes y/o espumantes entran en consideración emulsionantes no -ionógenos y aniónicos, tales como ésteres polioxietilénicos de ácidos grasos, éteres polioxietilénicos de alcoholes grasos por ejemplo
20. éter alquilarilpoliglicólico, alquilsulfonatos, alquilsulfatos y arilsulfonatos; como agentes dispersantes: por ejemplo lignina, lejías de desecho de sulfito y metilcelulosa.

Las sustancias activas según el invento pueden estar presentes en las formulaciones en mezcla con otras sustancias activas conocidas.

25.

Por lo general, las formulaciones contienen entre 0,1 y 95 % en peso de sustancia activa, preferiblemente entre 0,5 y 90 % en peso.

Las sustancias activas pueden ser aplicadas como tales, en forma de sus formulaciones o en las formas de aplica-

30.



- ción de ellas preparadas, tales como soluciones listas para el uso, concentrados emulsionables, emulsiones, suspensiones, polvos rociables, pastas, polvos solubles, agentes de espolvoreo y granulados. La aplicación es efectuada en la forma usual, por ejemplo por rociada, pulverización nebulización, espolvoreo, esparcimiento, fumigación, gasificación, riego, desinfección o incrustación.
- 5.
- Las concentraciones de la sustancia activa en las preparaciones listas para aplicar pueden variar dentro de límites amplios. Por lo general, están entre 0,0001 y 10 %, preferiblemente entre 0,01 y 1 %.
- 10.
- Las sustancias activas pueden ser aplicadas también con buen resultado en el procedimiento de volumen ultra-bajo, donde es posible aplicar formulaciones de hasta un 95 % o hasta de un 100 %.
- 15.
- Las sustancias según el invento, además, son de interés como microbicidas. Gracias a su efecto antimicrobiano superior que se extiende sobre una escala amplia de microorganismos, los compuestos son apropiados para muchos fines de la desinfección, conservación y tratamiento antimicrobiano.
- 20.
- Como microorganismos cuya destrucción es de importancia económica, han de mencionarse: *Aspergillus niger*, *Penicillium cameronense* y *Paecilomyces varioti* como representantes de mohos resistentes; además, *Trichophyton mentagrophytes* como hongo de los pies divulgado. *Candida albicans* y *Saccharomyces spec.* pertenecen a las levaduras que a menudo se presentan como formas patógenas. *Escherichia coli*, *Bacterium proteus*, *Pseudomonas pyocyanea* y *Staphylococcus aureus* pertenecen a las bacterias gramnegativas y grampositivas, respectivamente, en parte son patógenas.
- 25.
- 30.



Las sustancias se prestan también para la conservación de pasta de madera, el producto previo para la fabricación de papel. Debido a largos transportes marítimos, la pasta húmeda de madera muy fácilmente cria mohos. En parte, esta pasta de madera fuertemente emohecida deja de ser utilizable para la fabricación de papeles finos. Aquí durante años y años, compuestos de mercurio (por ejemplo acetato fenílico de mercurio) encontraron un campo amplio de aplicación. Con la prohibición de esos compuestos por consideraciones toxilógicas, vuelven a presentarse las mismas dificultades del emohecimiento.

Para explicar algunas posibilidades de aplicación, se dan los siguientes ejemplos de aplicación:

Ejemplo A

15. Ensayo de crecimiento de micelios,

Medio de cultivo utilizado:

20 partes en peso de agar-agar

200 partes en peso de agua de cocimiento de patatas

20. 5 partes en peso de malta

15 partes en peso de dextrósa

5 partes en peso de peptona

2 partes en peso de fosfato disódico

0,3 partes en peso de nitrato de calcio.

25. Preparación de la mezcla de disolventes al medio de cultivo:

2 partes en peso de la mezcla de disolventes

100 partes en peso de medio de cultivo de agar-agar

Composición de la mezcla de disolventes:

30. 0,19 partes en peso de dimetilformamida



0,01 parte en peso de emulsivo (éter alquil-aril-poli-glicólico)

1,80 partes en peso de agua

2,00 partes en peso de mezcla de disolventes.

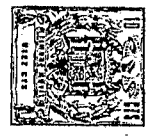
5. Se mezcla la cantidad de sustancia activa necesaria para la deseada concentración de la sustancia activa en el medio de cultivo con la cantidad indicada del disolvente. Se mezcla bien el concentrado, en la relación cuantitativa indicada, con el medio de cultivo líquido enfriado hasta 42°C, y se vierte la mezcla en placas de Petri de un diámetro de 9 cm. Además, se preparan placas testigos sin la adición de la sustancia activa.

10. Una vez enfriado y sólido el medio de cultivo, las placas son inoculadas con las especies de hongos indicados en la tabla y son sometidas a la incubación a aproximadamente 21°C.

15. La evaluación es efectuada, según la velocidad del crecimiento de los hongos, al cabo de 4 a 10 días. En la evaluación se compara el crecimiento radial de los micelios sobre el medio de cultivo tratado con aquél sobre el medio de cultivo testigo. La clasificación del crecimiento de los hongos procede conforme a la siguiente escala:

20. 0 = ningún crecimiento de los hongos
1 = inhibición muy fuerte del crecimiento
25. 2 = inhibición medio fuerte del crecimiento
3 = inhibición débil del crecimiento
4 = crecimiento igual a aquél del testigo no tratado.

Las sustancias activas, sus concentraciones y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla:



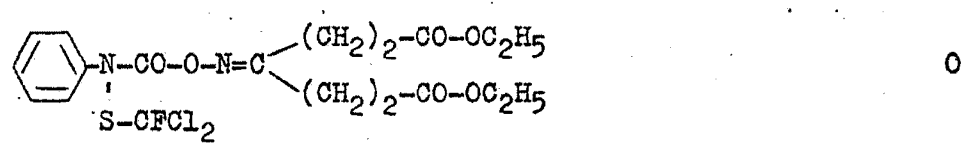
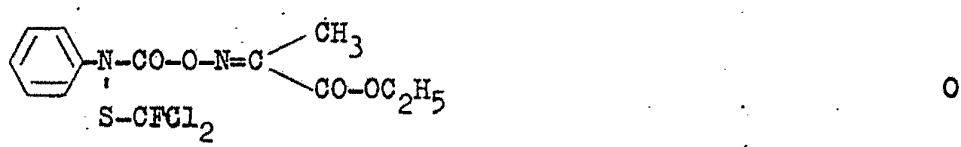
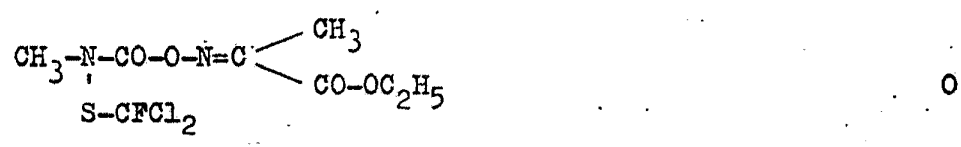
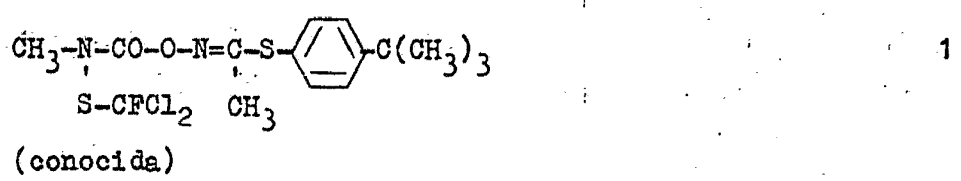
T A B L A

Ensayo de crecimiento
Hongos y

Sustancias activas

Concentración de
la sustancia ac-
tiva 10 ppm

Piricularia
oryzae





de micelios

Bacterias

<u>Phialop-</u> <u>hora ci-</u> <u>nerescens</u>	<u>Pelli-</u> <u>cularia</u> <u>sasakii</u>	<u>Mycosphae</u> <u>rella mu-</u> <u>sicola</u>	<u>Vertici-</u> <u>llium al</u> <u>boatrum</u>	<u>Fusa-</u> <u>rium</u> <u>dianthi</u>	<u>Cochlio-</u> <u>bolus mi</u> <u>yabeanus</u>	<u>Colleto-</u> <u>trichum</u> <u>coffeanum</u>	<u>Xantho-</u> <u>monas</u> <u>oryzae</u>
4	4	2	4	4	4	3	4
4	4	4	4	4	4	4	4
0	1	0	0	2	0	0	-
0	1	0	0	0	0	0	0
0	1	0	0	0	0	0	0
0	1	0	0	0	0	0	0
0	2	0	2	1	0	0	0

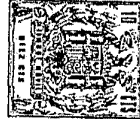


TABLA (Continuación)

Ensayo de crecimiento de miceli

Sustancias activas	Concentración de la sustancia activa 10 ppm	Hongos y	
		Piricula ria cry- zae	Phialopho ra cine- rescens
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{N}-\text{CO}-\text{O}-\text{N}=\text{C} \\ \qquad \qquad \qquad / \quad \backslash \\ \text{S}-\text{CFCl}_2 \qquad \text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5 \quad \text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$		0	0
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{N}-\text{CO}-\text{O}-\text{N}=\text{C} \\ \qquad \qquad \qquad / \quad \backslash \\ \text{S}-\text{CFCl}_2 \qquad \text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5 \quad \text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$		0	0
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{N}-\text{CO}-\text{O}-\text{N}=\text{C} \\ \qquad \qquad \qquad / \quad \backslash \\ \text{S}-\text{CFCl}_2 \qquad \text{C}_4\text{H}_9\text{-tert.} \quad \text{CH}_3 \end{array}$		0	0
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{N}-\text{CO}-\text{O}-\text{N}=\text{C} \\ \qquad \qquad \qquad / \quad \backslash \\ \text{S}-\text{CFCl}_2 \qquad \text{C}_4\text{H}_9\text{-tert.} \quad \text{CH}_3 \end{array}$		0	0
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{N}-\text{CO}-\text{O}-\text{N}=\text{C} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{H} \\ \text{S}-\text{CFCl}_2 \end{array}$		0	0
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{N}-\text{CO}-\text{O}-\text{N}=\text{C} \\ \qquad \qquad \qquad / \quad \backslash \\ \text{S}-\text{CFCl}_2 \quad \text{Cl} \quad \text{CN} \end{array}$		0	0



os

Bacterias

<u>Pellicu-</u> <u>laria sa</u> <u>sakii</u>	<u>Mycosphae</u> <u>rella mu-</u> <u>sicola</u>	<u>Vertici-</u> <u>llium al</u> <u>boatum</u>	<u>Fusarium</u> <u>dianthi</u>	<u>Cochlio</u> <u>bolus mi</u> <u>yabeanus</u>	<u>Colletotri</u> <u>chum coffea</u> <u>num</u>	<u>Xanthomo-</u> <u>nas ory-</u> <u>zae</u>
1	0	2	2	0	0	0
2	0	3	2	2	0	0
0	0	1	1	0	0	-
2	0	0	1	0	0	0
0	0	0	-	0	0	1
0	0	0	-	0	0	2



TABLA (continuación)

Ensayo de crecimiento de mic

Sustancias activas	Concentración de la sustan- cia activa 10 ppm	Hongos y		
		Piricu- laria oryzae	Phialop hora ci nerescens	Pelli cularia sasaki
		0	0	0
		0	0	0
		0	0	0
		0	0	0
		0	0	0



elios

Bacterias

	<u>Mycosphae</u> <u>rella musi</u> <u>cola</u>	<u>Vertici-</u> <u>llium alba</u> <u>trum</u>	<u>Fusa-</u> <u>rium</u> <u>dianthi</u>	<u>Cochliobo</u> <u>lus miya-</u> <u>beanus</u>	<u>Colletotri</u> <u>chum coffea</u> <u>num</u>	<u>Xanthomo</u> <u>nas ory-</u> <u>zae</u>
--	--	---	---	---	---	--

	0	0	-	0	0	2
--	---	---	---	---	---	---

	0	0	-	0	0	0
--	---	---	---	---	---	---

	0	2	-	1	0	-
--	---	---	---	---	---	---

	0	2	-	-	-	-
--	---	---	---	---	---	---

	0	0	-	2	0	0
--	---	---	---	---	---	---



TABLA (Continuación)

Ensayo de crecimiento de micelios

Sustancias activas	Concentración de la sustancia activa 10 ppm	Piricularia oryzae	Hongos y Phialophora nerescens	y Bac Pellicularia sasakii
		0	1	0
		0	1	0
		0	2	0



terias

<u>Mycosphae</u> <u>rella mu-</u> <u>sicola</u>	<u>Vertici-</u> <u>llium al</u> <u>boatum</u>	<u>Fusarium</u> <u>dianthi</u>	<u>Cochliobo</u> <u>lus miya-</u> <u>beanus</u>	<u>Colletotri</u> <u>chum coffea</u> <u>num</u>	<u>Xanthomo</u> <u>nas ory-</u> <u>zae</u>
---	---	-----------------------------------	---	---	--

0	2	-	2	0	-
---	---	---	---	---	---

0	1	-	2	0	0
---	---	---	---	---	---

0	2	-	2	1	-
---	---	---	---	---	---



Ejemplo B

Ensayo con Piricularia y Pellicularia

Disolvente: 1,9 partes en peso de dimetilformamida
Agente dispersante: 0,1 parte en peso de éter alquil-aril-poliglicólico
5. Agua: 98 partes en peso.

Se mezcla la cantidad de sustancia activa necesaria para la deseada concentración de la sustancia activa en el líquido de rociada con la cantidad indicada del disolvente y del agente dispersante y se diluye el concentrado con la cantidad indicada de agua.
10.

Se rocía el líquido de rociada sobre 2 lotes de 30 plantas de arroz de una edad de aproximadamente 2 a 4 semanas, hasta su mojadura al grado de formación de gotas. Hasta su secamiento, las plantas permanecen en un invernáculo a una temperatura de 22 a 24°C y a una humedad relativa del aire de aproximadamente 70 %. Subsiguientemente se inocula uno de los lotes de las plantas con una suspensión acuosa de 100 000 a 200 000 esporos/ml de Piricularia oryzae y se lo coloca en un ambiente de 24 a 26°C y de una humedad relativa del aire de 100 %. El otro lote de las plantas es infectado con un cultivo de Pellicularia sasakii, cultivado sobre un medio de cultivo de malta y agar-agar y es colocado en un ambiente de 28 a 30°C y de una humedad relativa del aire de 100 %.
15.
20.

Al cabo de 5 a 8 días de la incubación, se determina el ataque en todas las hojas existentes en el momento de la inoculación con Piricularia oryzae, en % del ataque en las plantas testigos no tratadas, pero también inoculadas. En las plantas infectadas con Pellicularia sasakii, al cabo del mismo tiempo, en las vainas de las hojas se determina el ataque
25.
30.



también en relación a la planta testigo no tratada, pero también infectada. 0 % significa ningún ataque; 100 % significa que el ataque es exactamente igual a aquél en las plantas testigos.

5. Las sustancias activas, sus concentraciones y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla:

T A B L A

Ensayo con Piricularia (a) y Pelicularia (b)

Sustancia activa	Ataque en % de aquél en las plantas testigos no tratadas a una concentración de la sustancia activa (en %) de					
	a				b	
	0,05	0,025	0,01	0,005	0,05	0,025
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{N}-\text{CO}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{S}-\text{CFCl}_2 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ (conocida)	100				100	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{N}-\text{CO}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{SCH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{S}-\text{CCl}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ (conocida)	100				100	
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{N}-\text{CO}-\text{O}-\text{N}=\text{C} \begin{array}{l} / \text{CH}_3 \\ \backslash \text{CH}_3 \end{array} \\ \\ \text{S}-\text{CFCl}_2 \end{array}$	0	0			0	100
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{N}-\text{CO}-\text{O}-\text{N}=\text{C} \begin{array}{l} / \text{CH}_3 \\ \backslash \text{C}_4\text{H}_9\text{-tert.} \end{array} \\ \\ \text{S}-\text{CFCl}_2 \end{array}$	0	58				
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{N}-\text{CO}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_{11} \\ \\ \text{S}-\text{CFCl}_2 \end{array}$	0	0	0	50		



TABLA (continuación)

Ensayo con Piricularia (a) y Pelicularia (b)

Sustancia activa	Ataque en % de aquél en las plantas testigos no tratadas a una concentración de la sustancia activa (en %) de					
	a				b	
	0,05	0,025	0,01	0,005	0,05	0,025
						50
		25				50

Ejemplo C

Ensayo con Fusicladium (costra de manzano/efecto protector).

Disolvente: 4,7 partes en peso de acetona

5. Emulsivo: 0,3 parte en peso de alquil-aril-poliglicólico

Agua: 95 partes en peso.

10. Se mezcla la cantidad de sustancia activa necesaria para la deseada concentración de la sustancia activa en el líquido de rociada, con la cantidad indicada del disolvente y se diluye el concentrado con la cantidad indicada de agua que contiene el aditivo mencionado.

La preparación líquida es rociada sobre manzanos jóvenes nacidos de semillas que se encuentran en su estado de desarrollo de 4 a 6 hojas, hasta su mojadura al grado de formación



de gotas. Las plantas permanecen durante 14 horas en un invernáculo a 20°C y a una humedad relativa del aire de 70 %. Subsiguientemente son inoculadas con una suspensión acuosa de conidias del hongo provocador de la costra de manzano (*Fusicladium dendriticum* Fuck.) y son sometidas a la incubación durante 18 horas en una cámara húmeda a 18-20°C y a una humedad relativa de aire de 100 %.

Las plantas vuelven a ser colocadas en el invernáculo por 14 días.

10. Al cabo de 15 días a contar de la inoculación, se determina el ataque en los manzanos nacidos de semillas en % de aquél en las plantas testigos no tratadas, pero también inoculadas.

0 % significa ningún ataque, 100 % significa que el ataque es exactamente igual a aquél en las plantas testigos.

Las sustancias activas, sus concentraciones y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla:

T A B L A

Ensayo con *Fusicladium*/efecto protectorio

Sustancia activa	Ataque en % de aquél en las plantas testigos no tratadas a una concentración de la sustancia activa de
	0,025 %
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{N}-\text{CO}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{S}-\text{CCl}_3 \quad \text{S}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ (conocida)	45
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{N}-\text{CO}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_6 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{S}-\text{CFCl}_2 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ (conocida)	42



TABLA (continuación)

Ensayo con Fusicladium/efecto protectorio

Sustancia activa

Ataque en % de aquel en las plantas testigos no tratadas a una concentración de la sustancia activa de

0,025 %

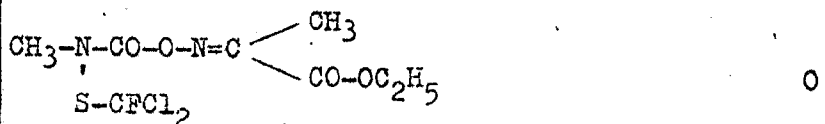
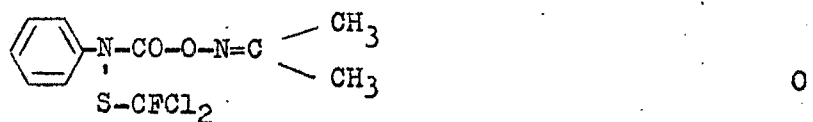
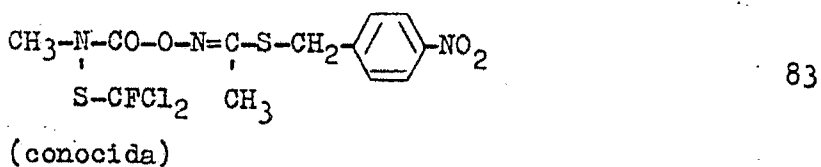
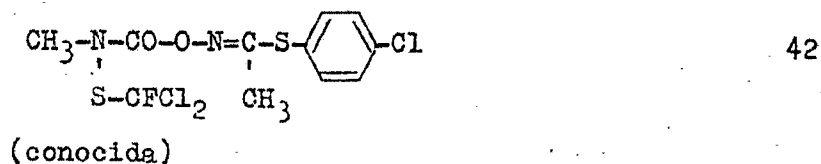




TABLA (Continuación)

Ensayo con Fusicladium/efecto protectorio

Sustancia activa Ataque en % de aquél en las plantas testigos no tratadas a una concentración de la sustancia activa de 0,025 %

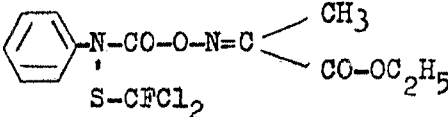
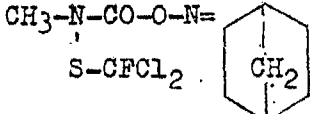
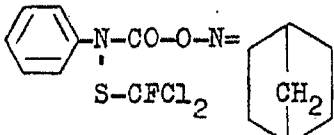
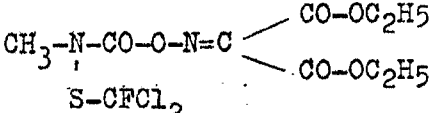
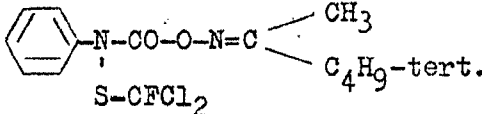
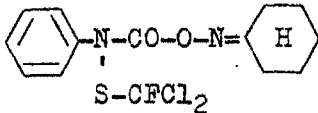
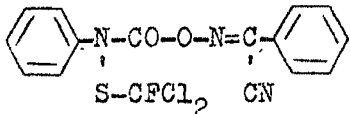
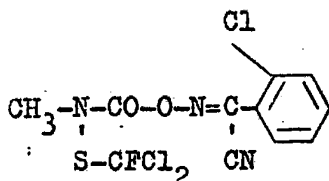
	0
	0
	16
	7
	0
	3
	17



TABLA (continuación)

Ensayo con Fusicladium/efecto protectorio

Sustancia activa	Ataque en % de aquél en las plantas testigos no tratadas a una concentración de la sustancia activa de
	0,025 %



0

Ejemplo D

Efecto microbicida/valores recíprocos de inhibición de la germinación.

Disolvente: etilglicol.

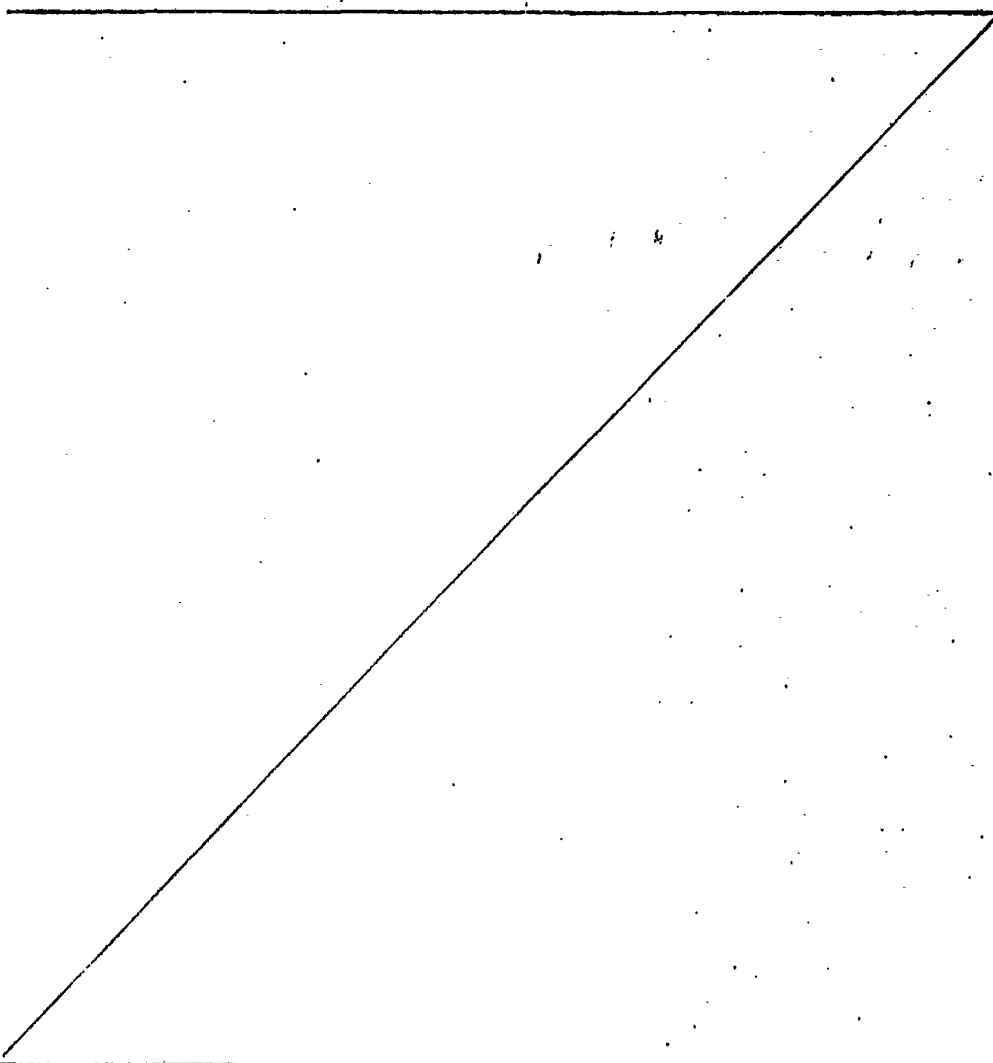
5. En la tabla están indicados los valores recíprocos de inhibición de la germinación para algunas especies elegidas de los dos grupos de bacterias y de hongos. Con los mismos llega a expresarse, a cuales diluciones de los citados compuestos se inhibe totalmente el crecimiento de los microorganismos, si estos compuestos son agregados a un medio de cultivo óptimo para los organismos. Los microorganismos aplicados para este ensayo de inhibición están ampliamente divulgados y son conocidos como resistentes a los usuales agentes químicos de conservación y desinfección.
- 10.
15. Los valores de inhibición de la germinación detallados en la tabla, son determinados según el método usual de dilución como sigue:
Los preparados a ensayar son producidos en los diluyen



tes indicados en diferentes concentraciones. En las probetas preparadas llenadas con los substratos de cultivo estandarizados, se introducen determinadas cantidades de los preparados previamente disueltos.

5. Todos los trabajos son hechos bajo condiciones estériles. La incubación de los diversos microorganismos indicados en la tabla procede a 30°C.

10. Los valores de inhibición de la germinación detallados en la tabla, demuestran las concentraciones a que no ocurre aún ningún crecimiento.

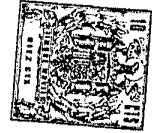




T A B L A

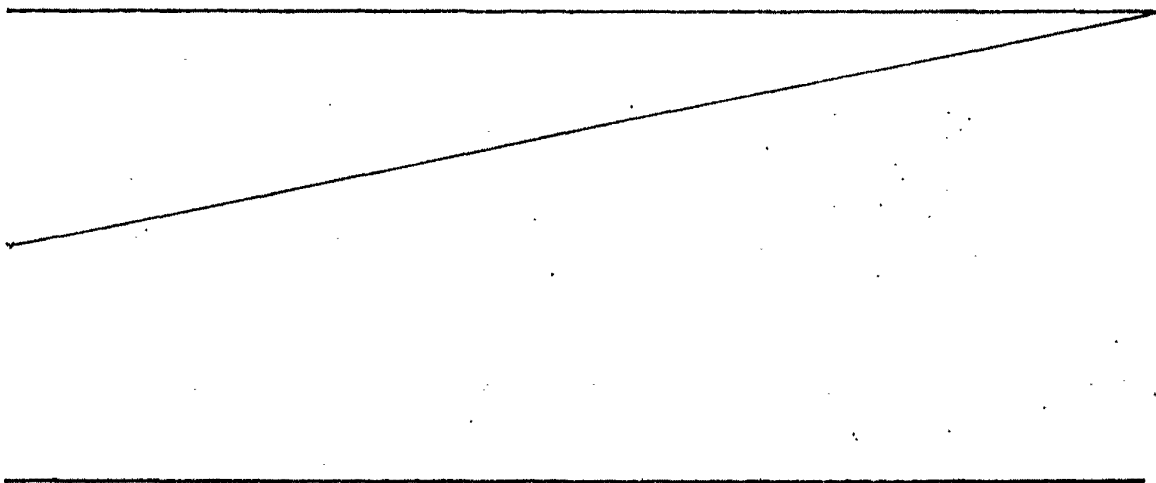
Efecto microbicida/valores recíprocos

Sustancia activa	Aspergillus terreus	Penicillium cammerunense	Paecilomyces varioti	Trichophyton mentagrophy
	26000	26000	26000	26000
	13000	27000	27000	27000
	15100	27000	27000	27000
	13300	26000	26000	26000



de inhibición de la germinación

tes	Candida albicans	Saccharomyces spec.	Bacterium proteus	Staphylococcus aureus	Pseudomonas aeruginosa	Escherichia coli
	26000	26000	26000	6000	13200	6000
	27000	6900	13000	27000	27000	27000
	6400	27000	27000	15100	<6000	15100
	260000	26000	15000	15000	<5400	15000





Ejemplo E

Efecto microbicida/conservación de pasta de madera.

5. Para la realización del ensayo, pasta de madera con el contenido de agua indicado en la tabla fué tratada en diferentes concentraciones. Pedazos de un tamaño de 2 x 2 cm fueron colocados sobre medios de cultivo inoculados con hongos y fueron incubados. Además, pedazos de un tamaño de 10 x 10 cm fueron enterrados y el grado de putrefacción fué observado al cabo de 3, 6 y 10 semanas.

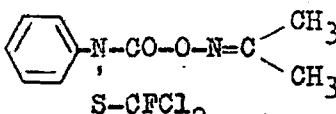
10. Las concentraciones indicadas en la siguiente tabla se refieren a pesos en estado seco.

Los valores numéricos indicados bajo la columna "grado de putrefacción" significan

- 15.
- 0 ninguna putrefacción visible
 - 1 ataque moderado por moho
 - 2 ataque fuerte por moho
 - 3 putrefacción total

T A B L A

Efecto microbicida/conservación de pasta de madera contenido de agua de la pasta de madera: 50 %

Sustancia activa	Concen- tración	Zonas en inhibi- ción en mm		Grado de pu- trefacción al cabo de		
		Aspergi- llus te- rreus	Penici- llium cameru- nense	3	6	10
semanas						
(testigo)		0	0	3		
Acetato fenílico de mercurio (conocido)	1,6 g/kg	5	-	1	1-2	
	1 g/kg	12	-	2	3	

Ejemplo F

Efecto microbicida/conservación de pinturas

Las sustancias activas son agregadas directamente a las pinturas.

5. Las concentraciones necesarias (g de sustancia activa por litro de preparación de pintura pueden apreciarse de la tabla.

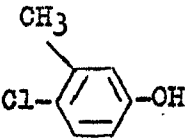
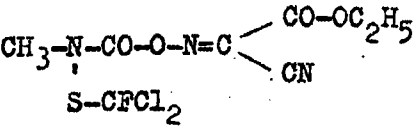
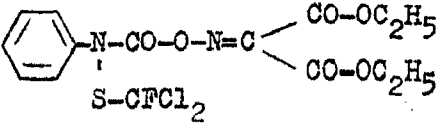
En la tabla significan:

- ningún daño por microorganismos
- + pudrimiento debido a microorganismos.

10. El examen se hace por aplicación al cabo de 24, 48 y 72 horas, sobre medios de cultivo y por subsiguiente incubación.

T A B L A

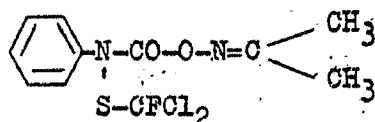
Efecto microbicida/conservación de pinturas

Sustancia activa	Concentración en la pintura g/l	Pudrimiento debido a microorganismos al cabo de		
		24	48	72 horas
Testigo		+	+	+
	1	+	+	+
	1,5	-	+	+
(conocida)	2	-	-	-
	0,25	-	-	-
	0,5	-	-	-
	0,75	-	-	-
	0,25	+	+	+
	0,5	-	-	-
	0,75	-	-	-



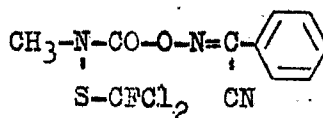
Ejemplos de Preparación

Ejemplo 1:



5. 27 g (0,1 mol) de fluoruro de ácido N-(fluordiclorometiltio)-N-fenilcarbámico y 7,3 g (0,1 mol) de acetoxima se disuelven en 100 ml de dioxano. Bajo agitación se instalan en la solución 12 g (0,12 moles) de trietilamina y se deja subir la temperatura hasta 30°C. Después del crecimiento de la reacción, se introduce la mezcla de reacción en agua helada, se recoge por succión el cristalizado y, después del
10. secamiento, se lo recristaliza en nafta para lavar. Se obtienen 27 g de éster de acetoxima de ácido N-(fluordiclorometiltio)-N-fenilcarbámico del P.f. = 93-95°C, un 83 % de la teoría.

Ejemplo 2:


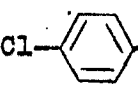
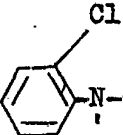
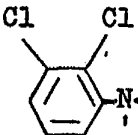


15. 14,6 g (0,1 mol) de α -oximinofenilacetonitrilo y 21 g (0,1 mol) de fluoruro de ácido N-(fluordiclorometiltio)-N-metilcarbámico se disuelven en 100 ml de dioxano y en la solución a la temperatura ambiente se distribuyen gota a gota 12 g (0,12 moles) de trietilamina, subiendo la temperatura hasta
20. aproximadamente 30°C. Después de la reacción, bajo mezclado se agrega agua fría y se recoge por succión el cristalizado formado. Después del secamiento se obtienen, 31 g de



éster de fenilacetitriloxima de ácido N-(fluordiclorometil-
tio)-N-metilcarbámico del P.f. = 93°C; un 92 % de la teoría.

En forma similar a la arriba descrita, se prepararon
todavía los siguientes compuestos de la fórmula general (I):

Ejemplo No.	Fórmula	Propiedades fí- sicas, índice de refracción, respectivamente P.f. en °C
3	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{N}-\text{CO}-\text{O}-\text{N}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \\ \\ \text{S}-\text{CCl}_3 \end{array}$	$n_D^{20} = 1,5268$
4	 $\begin{array}{c} \text{N}-\text{CO}-\text{O}-\text{N}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \\ \\ \text{S}-\text{CCl}_3 \end{array}$	P.f. 103-104
5	 $\begin{array}{c} \text{N}-\text{CO}-\text{O}-\text{N}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \\ \\ \text{S}-\text{CFCl}_2 \end{array}$	P.f. 104
6	 $\begin{array}{c} \text{N}-\text{CO}-\text{O}-\text{N}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \\ \\ \text{S}-\text{CFCl}_2 \end{array}$	P.f. 60 - 63
7	 $\begin{array}{c} \text{N}-\text{CO}-\text{O}-\text{N}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \\ \\ \text{S}-\text{CFCl}_2 \end{array}$	P.f. 80 - 82
8	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{N}-\text{CO}-\text{O}-\text{N}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup (\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3 \\ \diagdown (\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3 \end{array} \\ \\ \text{S}-\text{CFCl}_2 \end{array}$	$n_D^{20} = 1,4784$



Ejemplo No.	Fórmula	Propiedades físicas, índice de refracción, respectivamente P.f. en °C.
9	<p>Structure 9: A central carbonyl group (C=O) is bonded to a nitrogen atom (N) which is attached to a phenyl ring. The carbonyl carbon is also bonded to an oxygen atom (O) which is attached to another nitrogen atom (N'). This second nitrogen atom is bonded to a 1,1,1-trichloroethyl group (S-CFCl₂) and a hexadecyl chain ((CH₂)₁₆CH₃).</p>	$n_D^{20} = 1,4968$
10	<p>Structure 10: A central carbonyl group (C=O) is bonded to a nitrogen atom (N) which is attached to a methyl group (CH₃). The carbonyl carbon is also bonded to an oxygen atom (O) which is attached to another nitrogen atom (N'). This second nitrogen atom is bonded to a 1,1,1-trichloroethyl group (S-CFCl₂) and an ethyl ester group (CO₂C₂H₅).</p>	$n_D^{20} = 1,4972$
11	<p>Structure 11: A central carbonyl group (C=O) is bonded to a nitrogen atom (N) which is attached to a phenyl ring. The carbonyl carbon is also bonded to an oxygen atom (O) which is attached to another nitrogen atom (N'). This second nitrogen atom is bonded to a 1,1,1-trichloroethyl group (S-CFCl₂) and an ethyl ester group (CO₂C₂H₅).</p>	$n_D^{20} = 1,5428$
12	<p>Structure 12: A central carbonyl group (C=O) is bonded to a nitrogen atom (N) which is attached to a methyl group (CH₃). The carbonyl carbon is also bonded to an oxygen atom (O) which is attached to another nitrogen atom (N'). This second nitrogen atom is bonded to a 1,1,1-trichloroethyl group (S-CFCl₂) and a nitrile ethyl ester group (CN and CO₂C₂H₅).</p>	$n_D^{20} = 1,4970$
13	<p>Structure 13: A central carbonyl group (C=O) is bonded to a nitrogen atom (N) which is attached to a methyl group (CH₃). The carbonyl carbon is also bonded to an oxygen atom (O) which is attached to another nitrogen atom (N'). This second nitrogen atom is bonded to a 1,1,1-trichloroethyl group (S-CFCl₂) and a diethyl sebacate group ((CH₂)₂CO₂C₂H₅).</p>	$n_D^{20} = 1,4890$
14	<p>Structure 14: A central carbonyl group (C=O) is bonded to a nitrogen atom (N) which is attached to a methyl group (CH₃). The carbonyl carbon is also bonded to an oxygen atom (O) which is attached to another nitrogen atom (N'). This second nitrogen atom is bonded to a 1,1,1-trichloroethyl group (S-CFCl₂) and two ethyl ester groups (CO₂C₂H₅).</p>	$n_D^{20} = 1,4855$
15	<p>Structure 15: A central carbonyl group (C=O) is bonded to a nitrogen atom (N) which is attached to a phenyl ring. The carbonyl carbon is also bonded to an oxygen atom (O) which is attached to another nitrogen atom (N'). This second nitrogen atom is bonded to a 1,1,1-trichloroethyl group (S-CFCl₂) and two ethyl ester groups (CO₂C₂H₅).</p>	$n_D^{20} = 1,5310$

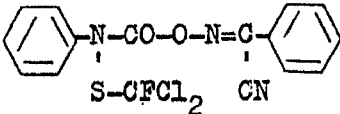
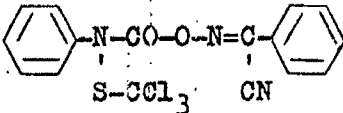
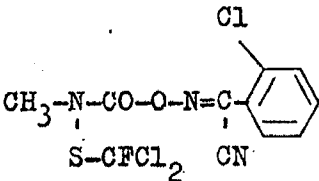
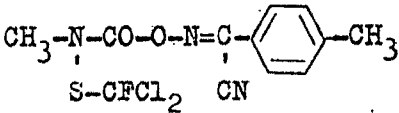
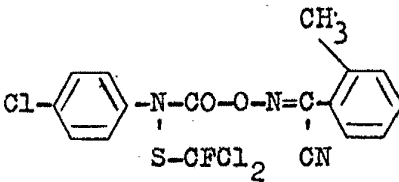
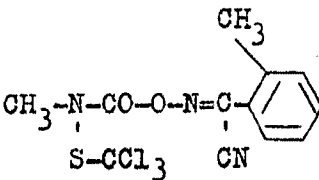
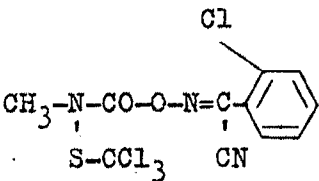


Ejemplo No.	Fórmula	Propiedades físicas índice de refracción; respectivamente P.f. en °C.
16		P.f. 77 - 79
17		P.f. 47 - 49
18		P.f. 94 - 97
19		$n_D^{20} = 1,4895$
20		P.f. 81
21		P.f. 95 - 98
22		P.f. 47 - 50



Ejemplo No.	Fórmula	Propiedades físicas índice de refracción, respectivamente P.f. en °C.
23		P.f. 65 - 67
24		P.f. 71 - 75
25		P.f. 83 - 86
26		P.f. 89 - 91
27		P.f. 80 - 83
28		$n_D^{20} = 1,5771$
29		P.f. 90 - 92



Ejemplo No.	Fórmula	Propiedades físicas índice de refracción, respectivamente P.f. en °C.
30		P.f. 90 - 91
31		P.f. 99 - 101
32		$n_D^{20} = 1,5442$
33		$n_D^{20} = 1,5561$
34		P.f. 125
35		$n_D^{20} = 1,5647$
36		P.f. 70 - 72



Ejemplo No.	Fórmula	Propiedades físicas índice de refracción, respectivamente P.f. en °C.
37		P.f. 87
38		$n_D^{20} = 1,5750$
39		P.f. 108
40		P.f. 91 - 92
41		P.f. 71 - 72
42		P.f. 79 - 81
43		P.f. 110 - 111

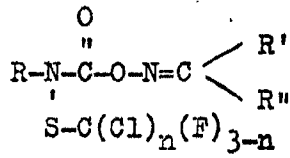


- NOTA -

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 6 de septiembre de 1.972, bajo el número P 22 43 626.6, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre

10. PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR CARBAMIDOXIMAS N-SULFENILADAS; ca
racterizándose por lo siguiente:

15. 1ª.- Procedimiento para preparar carbamidoximas N-sulfeniladas, de fórmula general

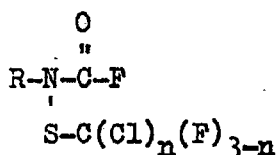


20. en la que R es alquilo, cicloalquilo y arilo, pudiendo el último estar eventualmente sustituido por halógeno, nitro, alquilo de bajo peso molecular, trifluormetilo y/o alcoxi de bajo peso molecular, R' y R'' son alquilo y alqueno eventualmente sustituidos por alcóxicarbonilo y amidocarbonilo, además, cicloalquilo y arilo, pudiendo el último estar sustituido por halógeno, ciano, nitro, trifluormetilo, alquilo de bajo peso molecular y alcoxi de bajo peso molecular, y además,

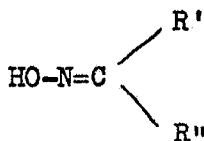
25. ciano, halógeno y los grupos alcóxicarbonilo y amidocarbonilo,



5. y además, R' y R'' conjuntamente, pueden representar cicloalquilideno con 5 a 6 átomos de carbono, pudiendo el radical cicloalquilideno estar eventualmente sustituido por alquilo de bajo peso molecular, alquilenos de bajo peso molecular y cicloalquilo, y n significa los números 0, 1, 2 y 3; caracterizado porque fluoruros de ácido carbámico N-sulfenilados de la fórmula



en la cual R y n, tienen los significados arriba definidos, se hacen reaccionar con una oxima de la fórmula



10. en la cual R' y R'' tienen los significados definidos anteriormente, en presencia de un diluyente y de un agente ligador de ácidos, a temperaturas de 0 a 100°C, con preferencia de 20 a 40°C.

15. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como diluyente se emplea preferentemente tolueno, benceno o xileno.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como agente ligador de ácidos, se emplea preferentemente carbonato o hidróxido de sodio o potasio.



4º.- Procedimiento para preparar carbamidoximas N-sulfeniladas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 36 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

5.

Madrid 5 SET. 1973

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBU Y RUDEY
Firmado: L. Gault Ferrández