



ESPAÑA

19	ES	11	NUMERO	447320	20	A1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION	24 ABR 1976		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO	7-5-1975		EE.UU.
		575.248			

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C07C//A01D		

54	TITULO DE LA INVENCION
	Procedimiento para preparar nuevos compuestos plaguicidas.

71	SOLICITANTE (S)
	THE UPJOHN COMPANY. (sociedad norteamericana).

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	KALAMAZOO, Michigan (EE.UU.) 301 Henrietta Street.

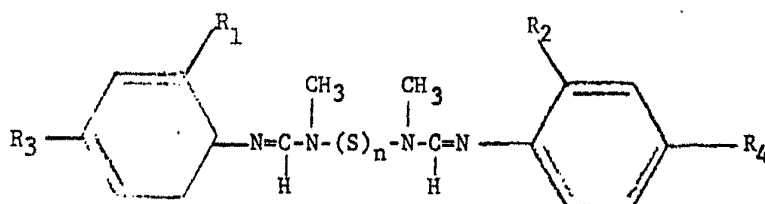
72	INVENTOR (ES)
	Victor Lawrence RIZZO. (Ambos de nacionalidad Alan Robert FRIEDMAN. norteamericana).

73	TITULAR (ES)
	THE UPJOHN COMPANY (sociedad norteamericana).

74	REPRESENTANTE
	D. Carlos ROEB UNGEHEUER.

EXTRACTO DE LA ESPECIFICACION

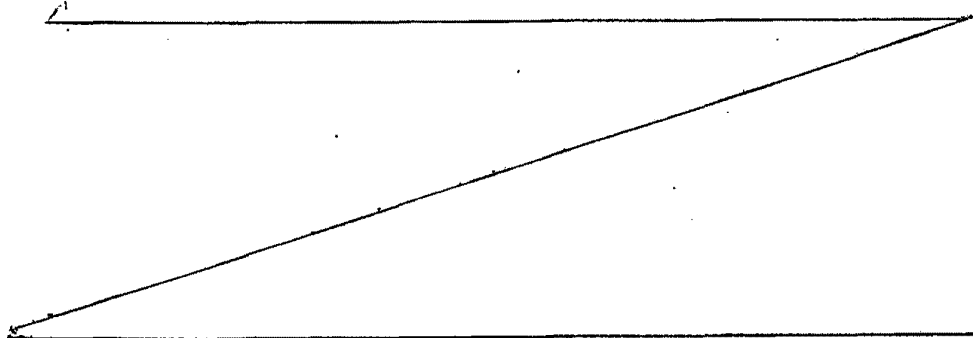
Se exponen nuevos compuestos plaguicidas de la fórmula:



Fórmula I

en donde R₁ y R₂ son iguales o diferentes y se seleccionan del grupo constituido de alquilo inferior de 1 a 4 átomos de carbono; R₃ y R₄ son iguales o diferentes y se seleccionan del grupo constituido de hidrógeno, halógeno y alquilo inferior de 1 a 4 átomos de carbono, n es 1 ó 2 a condición de que cuando n es 2, entonces R₁ y R₂ son iguales y R₃ y R₄ son iguales.

Los compuestos se combinan con vehículos para preparar composiciones y son útiles en el control de plagas producidas por insectos, ya sea como un insecticida o modificador del comportamiento y son particularmente efectivos como acaricidas.

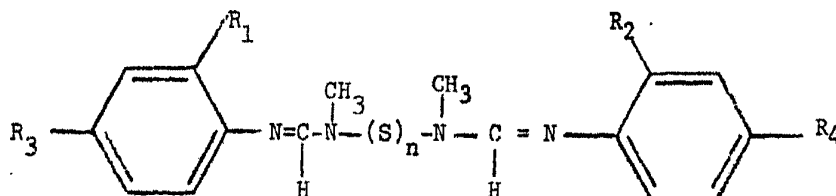


BREVE RESUMEN DE LA INVENCION

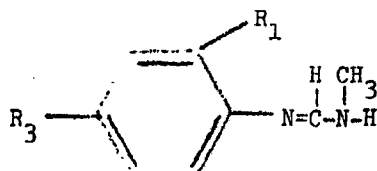
Se revelan nuevos compuestos de la Fórmula I, útiles como insecticidas, acaricidas o modificadores del comportamiento de los insectos. Composiciones que comprenden un compuesto de la Fórmula I con un vehículo y un método para reducir la cantidad de insectos indeseables.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Los compuestos de la Fórmula I



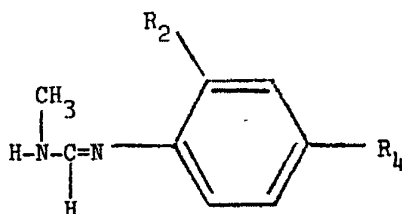
en donde R_1 y R_2 son iguales, R_3 y R_4 son iguales y n es 1; se preparan haciendo reaccionar 2 moles de un compuesto de la fórmula:



Fórmula II

con 1 mol de dicloruro de azufre (SCl_2) en presencia de un separador de ácido.

En forma similar, cuando n es 2, el dicloruro de azufre se substituye por monocloruro de azufre ($Cl-S-S-Cl$).



10

15

Para preparar compuestos de la Fórmula I en donde R_1 y R_2 son diferentes y R_3 y R_4 son diferentes y n es 1; se hace reaccionar 1 mol de compuesto de Fórmula II que tiene substituyentes R_1 y R_3 con un mol de dicloruro de azufre en presencia de 1 mol de amina terciaria y luego se agrega a 1 mol de compuesto de Fórmula III que tiene substituyentes R_2 y R_4 en presencia de un mol de amina terciaria.

El procedimiento también es aplicable cuando R_1 y R_2 son iguales (o diferentes) y R_3 y R_4 son iguales (o diferentes).

20

En las fórmulas precedentes R_1 y R_2 son iguales o diferentes y se seleccionan del grupo constituido de alquilo inferior de 1 a 4 átomos de carbono, R_3 y R_4 son iguales o diferentes y se seleccionan del grupo constituido de hidrógeno, halógeno y alquilo inferior de 1 a 4 átomos de carbono.

25

Alquilo inferior de 1 a 4 átomos de carbono puede ser metilo, etilo, propilo, butilo o formas isómeras de los mismos. Halógeno puede ser flúor, cloro, bromo o yodo.

30

Los compuestos de partida de Fórmula II se exponen en la solicitud de patente copendiente Serie No. 366,999 presentada

1

el 1 de junio de 1973, ahora permitida.

5

Las reacciones antes descritas se llevan a cabo ventajosamente en presencia de un solvente orgánico inerte. Un solvente orgánico inerte se define aquí como un solvente para el reactivo formamidina (II), el cual no entra en reacción con los componentes de la mezcla de reacción, o de ninguna manera altera el curso deseado de la reacción. Ejemplos de solventes orgánicos inertes son tetrahidrofurano, benceno, éter dietílico y cloruro de metileno. Preferido como solvente orgánico inerte es el tetrahidrofurano.

10

15

La proporción de solvente empleado no es crítica, pero ventajosamente es una cantidad suficiente para solubilizar el reactivo formamidina (II).

20

25

Durante el curso de la reacción antes ilustrada, se genera ácido clorhídrico como un subproducto. Preferiblemente este ácido se elimina de la mezcla de reacción a medida que se forma. Esto puede conseguirse por métodos convencionales y conocidos, por ejemplo, agregando un compuesto aceptor de ácido a la mezcla de reacción. Ejemplos de compuestos aceptores de ácido son las aminas terciarias tales como trimetilamina, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, piridina y semejantes.

30

Aunque la reacción anterior puede llevarse a cabo en un amplio margen de condiciones de temperatura, por ejemplo, de alrededor de -30° C hasta alrededor de la temperatura de reflujo para

la mezcla de reacción, se lleva a cabo preferiblemente a alrededor de 0° C.

5

El progreso de la reacción anterior puede seguirse por métodos analíticos convencionales, tales como por ejemplo análisis de resonancia magnética nuclear, el cual muestra las características espectrales de los compuestos (I) o por cromatografía en capa delgada la cual muestra la aparición de los compuestos (I). Al completar la reacción, los compuestos deseados (I) se separan fácilmente de la mezcla de reacción por métodos convencionales tales como filtración, para separar los residuos sólidos y la destilación para eliminar los solventes.

10

15

Los compuestos de la Fórmula I son particularmente ventajosos en el comercio como plaguicidas contra animales invertebrados. Por ejemplo, son relativamente estables tanto en el almacenamiento como en la aplicación en el campo, proporcionando de este modo una eficacia residual de larga duración.

20

25

Además de matar a los animales invertebrados nocivos por contacto, los compuestos de la invención son absorbidos por el sistema vascular de muchas plantas, por ejemplo plantas de algodón, y actúan sistémicamente matando a los animales adultos que se alimentan de la planta. De este modo, se extiende más su período de actividad plaguicida y los insectos que no se alimentan de las plantas, es decir, insectos inocuos para las plantas, no son exterminados durante el período total de actividad plaguicida.

30

1
5
Los compuestos de la invención son también ovicidas y son eficaces particularmente en el control de acáridos nocivos por esta acción ovicida. Los huevos de lepidópteros son también particularmente susceptibles a los compuestos de la invención.

10
Los compuestos de la Fórmula I son también ventajosos en el sentido de que presentan toxicidad relativamente baja para los mamíferos y no son fitotóxicos a las concentraciones efectivas.

15
La invención también comprende composiciones plaguicidas contra invertebrados nocivos que consiste de un vehículo plaguicida aceptable y una cantidad plaguicida efectiva de un compuesto (I) de la invención. Las composiciones son útiles en el método de la invención, el cual es un proceso para controlar plagas por invertebrados que consiste en aplicar a un sitio cantidades efectivas de los compuestos (I) de la invención.

20
25
Por el término "sitio" se da a entender plantas tales como ornamentales, cosechas alimenticias, árboles frutales, plantas textiles, bayas, bosques madereros, corrales, cobertizos para animales, edificios, basurales sanitarios y sitios semejantes que están infestados o son sitios potenciales de infestación por animales invertebrados nocivos controlables con los compuestos (I) de la invención.

30
Los nuevos compuestos (I) de la invención son útiles en controlar tales invertebrados nocivos, es decir, en matar animales invertebrados nocivos adultos y huevos o animales del Tipo Artrópo-

1 dos, por ejemplo, aquéllos de la Clase Insectos, tales como aquéllos
del orden coleópteros ilustrados por el picudo del algodón "Antho-
5 nomus grandis Boheman"; aquéllos del Orden Lepidópteros ilustrados
por el gusano soldado (Prodenia eridania Cramer); aquéllos de la
Clase Arácnidos, tal como los del Orden Acáridos ilustrados por la
10 araña roja (Tetranychus telarius Linnaeus o Tetranychus urticae
Koch).

10 Además de ser eficaces en el control de plagas por su
modalidad de efecto letal, los compuestos son efectivos para contro-
lar por su efecto modificador del comportamiento. Por ejemplo, las
15 larvas de Lepidópteros jóvenes, áfidos y ácaros son repelidos por
los agentes químicos o follaje tratado, dando como resultado una
reducción marcada en la densidad. Las polillas adultas son repelidas
y rehusan depositar los huevos en las partes tratadas de las plan-
tas. Además, las polillas adultas experimentan síntomas de toxicidad
20 crónica, por ejemplo, golpeteo aumentado de las alas resultando en
la pérdida de escamas de las alas y una muerte prematura.

25 Los siguientes ejemplos son ilustrativos del proceso y pro-
ductos de la presente invención, pero no deben considerarse como
límites de la misma.

Ejemplo 1 N,N"-Ditiobis[N'-(2-metil-4-clorofenil)-N-metilforma-
midina]

30 A 3.65 g (0.02 mol) de N-metil-N'-(2-metil-4-clorofenil)-
formamidina en 100 ml de tetrahidrofurano se agregan 2.22 g (0.022

1

mol) de trietilamina. La mezcla de reacción se enfría hasta 10° C en un baño de hielo y se agregan 1.35 g (0.02 mol) de monocloruro de azufre a la solución revuelta. La mezcla de reacción se revuelve sin enfriar durante 1/2 hora. El sólido se separa por filtración y el solvente se elimina. El residuo se cromatografía sobre 100 g de sílica gel usando benceno como solvente para obtener 2.0 g (47% de rendimiento) de un producto cristalino blanco que tiene un punto de fusión de 56-57° C.

5

10

Análisis Calculado para $C_{18}H_{20}Cl_2N_4S_2$:

C, 50.58; H, 4.72; N, 13.11.

Hallado: C, 50.44; H, 4.98; N, 13.00

15

Ejemplo 2 N,N"-Tiobis[N'-(2-metil-4-clorofenil)-N-metilformamidina]

A 23.74 g (0.13 mol) de N-metil-N'-(2-metil-4-clorofenil)-formamidina en 250 ml de tetrahidrofurano se agregan 14.14 g (0.14 mol) de trietilamina. La mezcla de reacción se enfría hasta 10° C en un baño de hielo y se agrega a la solución revuelta 6.7 g (0.065 mol) de dicloruro de azufre. La mezcla de reacción se revuelve sin enfriar durante 1/2 hora, el sólido se separa por filtración, el solvente se elimina, y el producto se recristaliza de Skellysolve B para obtener 16.3 g de producto cristalino blanco (65% de rendimiento), P.F., 124-126° C.

20

25

Análisis Calculado para $C_{18}H_{20}Cl_2N_4S_2$:

30

C, 54.68; H, 5.10; N, 14.17.

Hallado: C, 54.89; H, 5.14; N, 14.00.

Ejemplo 3 N'-(2-metil-4-clorofenil)-N'''-2,4-xilil-N,N"-
tiobis[N-metilformamidina]

5 A una solución de 9.13 g (0.05 mol) de N-metil-N'-(2-metil-
4-clorofenil)formamidina en 200 ml de cloruro de metileno, se agregan
5.05 g (0.05 mol) de trietilamina. La mezcla de reacción se enfría
hasta -10° C y se agrega gota a gota una solución de 5.15 g (0.05
10 mol) de dicloruro de azufre en 5 ml de dicloruro de metileno, man-
teniendo la temperatura debajo de 0° C. Después del agregado, la
mezcla de reacción se deja calentar hasta 15° C. Se eliminan alre-
dedor de dos terceras partes del cloruro de metileno y se agregan
15 200 ml de hexano. El resto del cloruro de metileno se elimina
y se agregan 100 ml adicionales de hexano. Esta suspensión conte-
niendo sulfenilcloruro de formamidina se agrega rápidamente a una
solución de 8.1 g (0.05 mol) de N-metil-N'-2,4-xililformamidina y
20 5.05 g de trietilamina en 300 ml de hexano con enfriamiento y agita-
ción. La mezcla de reacción se revuelve durante 1 hora a la tempera-
tura ambiente, se filtra, y el solvente se elimina para dejar un
sólido. El producto impuro se toma en 200 ml de solución de
25 hexano y se extrae con 6 g de ácido cítrico en 100 ml de agua. La
solución de hexano se seca sobre sulfato de magnesio, se filtra,
el solvente se elimina y el residuo se recristaliza de Skellysolve
B para dar 3.5 g (18.6%) de producto, P.F., 96-98° C.

30 Análisis Calculado para C₁₉H₂₃ClN₄S:

C, 60.87; H, 6.18; N, 14.94.

Hallado: C, 60.82; H, 5.96; N, 14.84.

1

Ejemplo 4 N,N''-Tiobis[N'-2,4-xilil-N-metilformamidina]

5

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2 pero substituyendo la N-metil-N'-(2-metil-4-clorofenil)formamidina por N-metil-N'-2,4-xililformamidina y el tetrahidrofurano por tolueno, el producto se recoge como un aceite ámbar claro (85% de rendimiento). La cromatografía en capa delgada y la resonancia magnética nuclear fueron razonables para el producto deseado.

10

Análisis Calculado para $C_{20}H_{26}N_4S$:

C, 67.76; H, 7.39; N, 15.80; S, 9.05

Hallado: C, 67.48; H, 7.62; N, 15.61; S, 9.27

15

Ejemplo 5 N,N''-Tiobis[N'-(2-metil-4-bromofenil)-N-metilformamidina]

20

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2 pero substituyendo la N-metil-N'-(2-metil-4-clorofenil)formamidina por N-metil-N'-(2-metil-4-bromofenil)formamidina, el producto se recoge y se recristaliza de acetato de etilo para obtener un producto cristalino blanco (57% de rendimiento), P.F. 127-129° C.

Análisis Calculado para $C_{18}H_{20}Br_2N_4S$:

C, 44.65; H, 4.16; N, 11.57

25

Hallado: C, 44.42; H, 4.34; N, 11.34.

30

Ejemplo 6 N,N''-Ditiobis[N'-2,4-xilil-N-metilformamidina]

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1, pero substituyendo la N-metil-N'-(2-metil-4-clorofenil)formamidina por la N-metil-N'-2,4-xililformamidina, el producto se cromatografía sobre

1 sílica gel para obtener un aceite viscoso. La resonancia magnética nuclear y la cromatografía en capa delgada fueron razonables para el producto deseado.

5 Análisis Calculado para $C_{20}H_{26}N_4S_2$
C, 62.12; H, 6.78; N, 14.49

Hallado: C, 61.69; H, 6.88; N, 14.15.

Ejemplo 7 N-N''-Ditiobis[N'-(2-metil-4-bromofenil)-N-metil-
formamidina]

10 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1, pero substituyendo la N-metil-N'-(2-metil-4-clorofenil)formamidina por N-metil-N'-(2-metil-4-bromofenil)formamidina, el producto se recristaliza de acetato de etilo para obtener un producto cristalino blanco
15 (67% de rendimiento), P.F., 102-104° C. La resonancia magnética nuclear fue razonable para el producto deseado.

Análisis Calculado para $C_{18}H_{20}Br_2N_4S_2$:

C, 41.87; H, 3.90; N, 10.85

20 Hallado: C, 42.15; H, 3.93; N, 10.95.

Ejemplo 8 N,N''-Tiobis[N'-(2-metil-4-yodofenil)-N-metilformamidina]

25 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2, se prepara el producto substituyendo la N-metil-N'-(2-metil-4-clorofenil)formamidina por N-metil-N'-(2-metil-4-yodofenil)formamidina.

Ejemplo 9 N,N''-Tiobis[N'-o-tolil-N-metilformamidina]

30 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2, se prepara el producto substituyendo la N-metil-N'-(2-metil-4-clorofenil)formamidina por N-metil-N'-o-tolilformamidina.

1

Ejemplo 10 N,N''-Tiobis[N'-(2,4-dietilfenil)-4-metil-formami-
dina]

5 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2, se prepara el
producto substituyendo la N-metil-N'-(2-metil-4-clorofenil)forma-
midina por N-metil-N'-2,4-dietilfenilformamidina.

Ejemplo 11 N,N''-Tiobis[N'-(2-etil-4-clorofenil)-N-metilforma-
midina]

10

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2, se prepara el
producto substituyendo la N-metil-N'-(2-metil-4-clorofenil)forma-
midina por N-metil-N'-(2-etil-4-clorofenil)formamidina.

Ejemplo 12 N,N''-Tiobis[N'-(2-isopropil-4-clorofenil)-N-metil-
formamidina]

15

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2, se prepara el
producto substituyendo la N-metil-N'-(2-metil-4-clorofenil)forma-
midina por N-metil-N'-(2-isopropil-4-clorofenil)formamidina.

Ejemplo 13 N,N''-Tiobis[N'-(2-metil-4-fluorofenil)-N-metilforma-
midina

20

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 2, se prepara el
producto substituyendo la N-metil-N'-(2-metil-4-clorofenil)formami-
dina por N-metil-N'-(2-metil-4-fluorofenil)formamidina.

Ejemplo 14 N,N''-Ditiobis[N'-(2-metil-4-yodofenil)-N-metilformamidina

25

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1 se prepara el
producto substituyendo la N-metil-N'-(2-metil-4-clorofenil)formami-
dina por N-metil-N'-(2-metil-4-yodofenil)formamidina.

30

1

Ejemplo 15 N,N''-Ditiobis[N'-(o-tolil-N-metilformamidina)]

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1, se prepara el producto substituyendo la N-metil-N'-(2-metil-4-clorofenil)formamidina por N-metil-N'-o-tolilformamidina.

5

Ejemplo 16 N,N''-Ditiobis[N'-(2-etil-4-clorofenil)-N-metilformamidina]

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1, se prepara el producto substituyendo la N-metil-N'-(2-metil-4-clorofenil)formamidina por N-metil-N'-(2-etil-4-clorofenil)formamidina.

10

Ejemplo 17 N,N''-Ditiobis[N'-(2,4-dietilfenil)-N-metilformamidina]

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1, se prepara el producto substituyendo la N-metil-N'-(2-metil-4-clorofenil)formamidina por N-metil-N'-2,4-dietilfenilformamidina.

15

Ejemplo 18 N,N''-Ditiobis[N'-(2-isopropil-4-clorofenil)-N-metilformamidina]

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1, se prepara el producto substituyendo la N-metil-N'-(2-metil-4-clorofenil)formamidina por N-metil-N'-(2-isopropil-4-clorofenil)formamidina.

20

Ejemplo 19 N,N''-Ditiobis[N'-(2-metil-4-fluorofenil)-N-metilformamidina]

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1, se prepara el producto substituyendo la N-metil-N'-(2-metil-4-clorofenil)formamidina por N-metil-N'-(2-metil-4-fluorofenil)formamidina.

25

Ejemplo 20 N'-(2-metil-4-clorofenil)-N'''-(2,4-dietilfenil)-N,N''-tiobis[N-metilformamidina]

30

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 3, se prepara el producto substituyendo la N-metil-N'-2,4-xililformamidina por

1 N-metil-N'-2,4-dietilfenilformamidina.

Ejemplo 21 N'-(2-etil-4-clorofenil)-N'''-(2-etil-4-bromofenil)-
N,N''-tiobis[N-metilformamidina]

5 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 3, se prepara el
producto substituyendo la N-metil-N'-(2-metil-4-clorofenil)forma-
midina por N-metil-N'-(2-etil-4-clorofenil)formamidina, y la N-
metil-N'-2,4-xililformamidina por N-metil-N'-(2-etil-4-bromofenil)
10 formamidina.

Ejemplo 22 N'-(2-isopropil-4-fluorofenil)-N'''-2,4-xilil-N,N''-
tiobis[N-metilformamidina]

15 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 3, se prepara el
producto substituyendo la N-metil-N'-(2-metil-4-clorofenil)formami-
dina por N-metil-N'-(2-isopropil-4-fluorofenil)formamidina.

Los compuestos plaguicidas (I) pueden emplearse en su
forma pura para controlar plagas por invertebrados nocivos. Sin
20 embargo, se prefiere que se apliquen a un sitio en la forma de una
composición que contiene el compuesto (I) y un diluyente o vehículo
plaguicida aceptable. Diluentes o vehículos plaguicidas aceptables
son bien conocidos en la materia. Por ejemplo, aquellos compuestos
25 (I) que son sólidos a la temperatura ambiente pueden formularse
como gránulos, polvos, polvos humectables, concentrados emulsifi-
cables, dispersiones acuosas, soluciones y cremas fluidas para
aplicación a insectos, ácaros, objetos o un sitio. Aquellos com-
30 puestos (I) que son líquidos a la temperatura ambiente pueden
formularse como concentrados emulsificables, dispersiones acuosas,

1 suspensiones, soluciones, aerosoles y semejantes.

5 Ilustrativamente, los polvos se formulan fácilmente triturando una mezcla de los compuestos sólidos (I) y un vehículo pulverulento en presencia de ambos. La trituración se consigue convenientemente en un molino de bolas, un molino de martillo o por
10 micronización en chorro de aire. Un tamaño de partícula final preferido es menor de 60 micras. Preferiblemente, el 95% de las partículas es menor de 50 micras, y alrededor de 75% es de 5 a 20 micras. Los polvos de este grado de pulverización son convenientemente de libre flujo y pueden aplicarse a material inanimado, árboles frutales, plantas de cosecha y suelo de modo de efectuar una perfecta distribución y cobertura. Los polvos se adaptan particularmente para controlar en forma eficaz animales invertebrados
15 nocivos como insectos y ácaros en zonas amplias cuando se aplica con aeroplano. Se indican también para aplicación al reverso de las hojas.

20 Vehículos diluentes pulverulentos representativos que son aceptables para usar en plaguicidas son las arcillas naturales, como las arcillas de China, Georgia, Barden, attapulguita, caolín y bentonita; minerales en sus formas naturales tal como se obtienen
25 de la tierra, tal como talco, pirofilita, cuarzo, tierra de diatomeas, tierra de batán, tiza, fosfatos y sulfatos de roca, azufre, sílice y silicatos; minerales químicamente modificados tales como bentonita lavada, silicato de calcio precipitado, silicato de mag-

30

1 nesio sintético y sílice coloidal; y harinas orgánicas tales como
harinas de madera, de nogal, de soja, de semilla de algodón y ta-
baco y almidones hidrófogos de libre flujo.

5 Los polvos pueden también prepararse disolviendo un compuesto
(I) en un solvente volátil tal como cloruro de metileno, mezclar la
solución con un vehículo diluyente pulverulento y evaporar el sol-
vente.

10 Las proporciones de vehículo pulverulento y compuesto (I) pue-
den variar en un amplio margen dependiendo de la plaga a ser contro-
lada y las condiciones de tratamiento. En general, las formulaciones
de polvo contienen como ingrediente plaguicida activo hasta alre-
dedor de 50% (en base a peso) del compuesto (I) o una sal del mismo.
15 Pueden usarse polvos que tengan como mínimo 0.001% del ingrediente
activo, pero una proporción generalmente preferida es de 0.50% a
20% aproximadamente del compuesto (I).

20 Las fórmulas de polvo dispersable se preparan incorporando un
surfactante en una composición de polvo preparada como se describió
anteriormente. Al incorporar en un polvo de 0,1% a alrededor de 12%
de un surfactante, se obtiene un polvo dispersable que se adapta
25 particularmente para mezclar después con agua para rociar sobre ma-
terial inanimado y productos, árboles frutales, cosechas en el campo,
y suelo. Dichos polvos dispersables pueden mezclarse con agua para
obtener cualquier concentración deseada del compuesto (I) y la
mezcla puede aplicarse en cantidades suficientes para obtener propor-
30

1 porciones predeterminadas de aplicación y distribución uniforme.
Preferiblemente, los polvos dispersables contienen de 10 por
ciento a 80 por ciento aproximadamente en peso del compuesto (I)
como ingrediente plaguicida activo.

5 Los surfactantes empleados pueden caracterizarse como
capaces de reducir la tensión superficial del agua hasta menos de
unas 40 dinas por centímetro en concentraciones de alrededor de
1% o menores.

10 Ejemplos de surfactantes empleados convencionalmente
para preparar formulaciones de polvos dispersables incluyen alquil-
sulfatos y sulfonatos, alquil-aril-sulfonatos, ésteres sulfosuc-
cinato, sulfato de polioxietileno, monolaurato de polioxietilen-
15 sorbitán, alquilaril-poliéter-sulfatos, alquilaril-poliéter al-
coholes, naftaleno-sulfonatos de alquilo, sales de alquilamonio
cuaternario, ácidos grasos sulfatados y ésteres, amidas de ácidos
grasos sulfatados, laurato de glicerina y manitán, polialquil-
20 éter condensados de ácidos grasos, lignin-sulfonatos y semejan-
tes. La clase preferida de surfactantes para preparar las com-
posiciones de esta invención son mezclas de aceites sulfonados y
ésteres de ácido carboxílico y polialcohol tales como Emcol H-77
25 comercialmente disponible, mezclas de polioxietilen éteres y sulfo-
natos oleosolubles tales como Emcol H-400 comercialmente disponi-
bles, mezclas de alquil-aril-sulfonatos y alquifenoxi-polietoxi-
etanoles tales como los Tritones X-151, X-161 y X-171, comercial-

30

1 mente disponibles, por ejemplo, aproximadamente partes iguales de
dodecibencenosulfonato de sodio e isooctilfenoxi polietoxi etanol
que contiene alrededor de 12 grupos etoxi, y mezclas de alquilaril-
5 sulfonatos de calcio y aceites vegetales polietoxilados tales como
Agrimul N₄S, comercialmente disponibles. Los surfactantes de sul-
fato y sulfonato antes expuestos se usan preferiblemente en la
forma de sus sales solubles, por ejemplo, sus sales sódicas.

Si se desea, pueden incluirse en las composiciones de pol-
10 vos dispersables de esta invención, dispersantes tales como metil-
celulosa, alcohol polivinílico, ligninsulfonatos de sodio y seme-
jantes. Pueden también incluirse agentes adhesivos o adherentes
tales como aceites vegetales, gomas que se presentan en la natura-
15 leza, casína y otros. Si se desea, también pueden agregarse inhi-
dores de la corrosión tales como epiclorhidrina y agentes antiespu-
mantes tales como ácido esteárico.

Las composiciones granulares de esta invención son conve-
nientes para aplicar al suelo cuando se desea persistencia. Tales
20 composiciones se aplican fácilmente al voleo, o localmente, por
ejemplo, aplicaciones en las hileras. Los gránulos individuales
pueden ser de cualquier tamaño deseado desde malla 30 a 60, hasta
25 malla 20 a 40, o aún más grandes. Las formulaciones granulares se
preparan disolviendo el compuesto activo en un solvente tal como
cloruro de metileno, xileno o acetona y aplicando la solución a
una cantidad de un vehículo absorbente granulado. Vehículos

30

1 absorbentes granulados representativos son zuro de maíz molido,
corteza de nuez molida, corteza de maní sólida y semejantes.
Cuando se desea, el vehículo absorbente granulado impregnado con
la substancia puede recubrirse con un recubrimiento que preservará
5 la integridad del gránulo hasta que se aplica a un objeto o sitio
favorable para la liberación del ingrediente activo. Tales recu-
brimientos son bien conocidos en la materia.

10 Los compuestos (I) de la invención pueden también mez-
clarse con otros plaguicidas conocidos para formar composiciones
de la invención, Por ejemplo, pueden mezclarse con malatión,
azinfosmetilo, carbarilo, metoxicloro y compuestos plaguicidas
semejantes.

15 Los compuestos (I) de la invención pueden aplicarse a in-
sectos, ácaros, objetos o un sitio en la forma de pulverizables
acuosos sin un vehículo sólido. Tales pulverizables acuosos son
ventajosos para algunos tipos de equipo de rociado y condiciones
20 de aplicación de una manera bien conocida en la materia. También
son ventajosos cuando se desean dispersiones uniformes, soluciones
homogéneas u otros rociados acuosos de mezclado rápido.

25 Los rociados acuosos sin un vehículo sólido se preparan
a partir de soluciones concentradas de los compuestos (I) de la inven-
ción en un vehículo solvente orgánico inerte. El vehículo solvente
orgánico inerte puede ser uno que sea miscible o inmisible con agua.
Los compuestos (I) que son algo solubles en agua pueden disolverse
30 en un vehículo solvente miscible con agua, por ejemplo, etanol,
y mezclarse con agua para dar soluciones homogéneas. Los compues-

1

tos (I) que son menos solubles en agua pueden disolverse en un vehículo solvente que sea inmisible con agua y la solución se dispersa en agua para dar una dispersión uniforme, por ejemplo, una emulsión.

5

10

15

20

25

30

En una emulsión de aceite en agua, la fase solvente se dispersa en la fase acuosa y la fase dispersada contiene el compuesto (I). De esta manera, se obtiene una distribución uniforme de un compuesto insoluble en agua (I) en un pulverizable acuoso. Es deseable un vehículo solvente en el cual los compuestos (I) sean muy solubles de modo que puedan obtenerse concentraciones relativamente elevadas del compuesto (I). Pueden usarse uno o más vehículos solventes con o sin un cosolvente con el fin de obtener soluciones concentradas de los compuestos (I), siendo la consideración principal emplear un solvente inmisible con agua para el compuesto (I) que mantenga al compuesto en solución en el margen de concentraciones útiles para aplicar a animales invertebrados nocivos o en un sitio.

Las composiciones de concentrado emulsificables de la invención son composiciones preferidas que se preparan disolviendo el compuesto (I) como ingrediente activo y un surfactante tal como uno de aquéllos antes descritos, en un vehículo solvente substancialmente inmisible en agua (es decir, un vehículo solvente que es soluble en agua hasta menos de 2.5% en volumen a temperaturas del orden de 20° a 30° C), por ejemplo, ciclohexanona, metil-propilcetona, aceites de verano (una fracción de la destilación intermedia de la parafina, que tiene un margen de viscosidad de 40 a 85 segundos

1 Saybolt y un residuo no sulfonable mayor del 90 por ciento),
dicloruro de etileno; hidrocarburos aromáticos tales como ben-
ceno, tolueno y xileno, e hidrocarburos del petróleo de ebullición
5 elevada tal como queroseno, aceite diesel y semejantes. Cuando
se desea, pueden incluirse en el vehículo solvente un cosolvente
tal como metiletilcetona, acetona, isopropanol y semejantes, con
el fin de aumentar la solubilidad del compuesto (I). Las emulsiones
acuosas se preparan mezclando el concentrado con agua para dar
10 cualquier concentración deseada de los compuestos (I).

Ventajosamente, la concentración del compuesto (I) en los
concentrados emulsificables variará de 5 por ciento a 50 por ciento
aproximadamente en peso, preferiblemente de 10 por ciento a 40 por
15 ciento aproximadamente. Un concentrado que contenga 20 por ciento
en peso del compuesto (I) disuelto en un solvente inmisible con
agua del tipo antes indicado, puede mezclarse con un medio acuoso
en las proporciones de 13 ml de concentrado y un galón de medio
20 para dar una mezcla que contiene 700 partes de compuesto (I) por
millón de partes de vehículo líquido. En forma similar, un cuarto
de galón de un concentrado al 20 por ciento mezclado con 40 galones
de agua proporciona alrededor de 1200 ppm (partes por millón) de
25 un compuesto (I). De la misma manera, pueden prepararse soluciones
más concentradas del ingrediente activo aumentando la proporción
de compuesto (I).

30 Las composiciones concentradas antes descritas de la in-

1 vención que se destinan para usar en la forma de dispersiones o emul-
siones acuosas pueden también contener ventajosamente un humectante,
es decir, un agente que dilatará el secado de la composición en
contacto con el material al cual ha sido aplicado. Ejemplos de
5 humectantes usados convencionalmente son glicerol, dietilenglicol,
ligninas solubilizadas tales como lignin-sulfonato de calcio y seme-
jantes.

 Para usar en un aerosol, el compuesto (I) puede disolverse
10 en acetona o una mezcla de acetona y un aceite de petróleo pesado
y mezclarse en un frasco de paredes gruesas o bomba con un propul-
sor tal como cloruro de metilo o diclorodifluorometano.

 Las composiciones que contienen compuestos (I) de la in-
15 vención pueden aplicarse a animales invertebrados nocivos, o sitios
pestilentes por métodos convencionales. Por ejemplo, un área de
suelo, un edificio, o plantas, pueden tratarse rociando las suspen-
siones, emulsiones o soluciones del polvo humectable con pulveriza-
20 dores a motor o pulverizadores tipo mochila operados a mano. Los
polvos pueden aplicarse con rociadores a motor o rociadores operados
a mano. Las fórmulas de cremas y ungüentos pueden aplicarse a ob-
jetos para protección prolongada contra los insectos y ácaros.

 Por supuesto, los peritos en la materia apreciarán que las
25 condiciones encontradas al aplicar el método y composiciones de esta
invención a la práctica real pueden variar ampliamente. Entre las
variables que pueden encontrarse están los grados de infestación por
animales nocivos, la plaga particular a controlarse, el compuesto (I)
30

1 específico empleado, el sitio particular a ser tratado, la edad y
grado de desarrollo de las plantas a protegerse, las condiciones am-
bientales prevaecientes, tales como temperatura, humedad relativa,
caída de lluvia, rocíos y condiciones ambientales semejantes. Como
5 lo apreciarán los peritos en la materia, para efecto óptimo se ajus-
tarán la cantidad de compuesto (I) a emplearse como cantidad efec-
tiva, la frecuencia de aplicación y la técnica de aplicación, depen-
diendo de las variables encontradas en una situación dada.

10 En general, la eficacia de los compuestos (I) contra ani-
males invertebrados nocivos ha sido demostrada en concentraciones
de 1000, 500, 100, 50 y aún 30 ppm de los nuevos compuestos (I), de-
pendiendo del animal nocivo específico a combatirse. Algunas pla-
15 gas por animales invertebrados serán más sensibles a los compuestos
(I) que otras. Son bien conocidos los métodos de ensayo para deter-
minar la concentración efectiva máxima necesaria de un compuesto
(I) dado para matar animales invertebrados nocivos específicos;
20 ver, por ejemplo, Patentes de E.U.A. 3,474,170, 3,476,836 y
3,479,029. En general, se obtienen las cantidades efectivas de
los compuestos (I) para actividad plaguicida cuando los compuestos
(I) se aplican en concentraciones de 30 a 6,000 ppm aproximadamente,
25 preferiblemente en concentraciones de 100 a 4,000 ppm aproxima-
mente.

Los siguientes ejemplos ilustran composiciones de la in-
vención (los porcentajes de aquí en adelante son en peso/peso a no
30 ser que se especifique lo contrario):

1 Ejemplo 23

Se preparó un concentrado emulsificable teniendo la siguiente composición en por ciento:

N,N"-ditiobis[N'-(2-metil-4-clorofenil)-

5 N-metilformamida 15.0%

Alquil-naftaleno técnico de punto de

ebullición 238° a 293° C

(Velsicol AR50) 19.7%

10 Xileno 17.4%

Acetona 17.4%

Dicloruro de etileno 25.4%

Mezcla de alquil-aril-sulfonatos

15 y alquilfenoxi-polietoxi-

etanol (Triton X-151) 5.1%

mezclando 15.0 libras de N,N"-ditiobis[N'-(2-metil-4-clorofenil)-N-

metilformamida, 19.7 libras de Velsicol AR50, 17.4 libras de

20 xileno, 17.4 libras de acetona, 25.4 libras de dicloruro de etileno y 5.1 libras de Triton X-151.

Al mezclar 6.67 libras del concentrado con 10 galones

de agua, se obtiene una emulsión pulverizable que contiene alrededor

25 de 11,000 ppm de ingrediente activo.

La composición es útil en tratar manzanos para el control de

la araña roja cuando se aplica en la proporción de 10 galones por

acre.

30

1. Ejemplo 24

Se preparó un concentrado emulsificable que tiene la siguiente composición en por ciento:

5	N,N"-ditiobis[N'-(2-metil-4-cloro- fenil)-N-metil]formamidina	40.0%
	Alquil-naftaleno técnico de punto de ebullición 238° a 293° C (Velsicol AR50)	13.7%
10	Xileno	12.3%
	Acetona	11.3%
	Dicloruro de Etileno	17.7%
	Mezcla de alquil-aril-sulfonatos y alquilfenoxi polietoxi etanol (Triton X-151)	5.0%

mezclando 40.0 libras de N,N"-ditiobis[N'-(2-metil-4-clorofenil)-N-metil]formamidina, 13.7 libras de Velsicol AR50, 12.3 libras de xileno, 11.3 libras de acetona, 17.7 libras de dicloruro de etileno, y 5.0 libras de Triton X-151.

Al mezclar 1.67 libras del concentrado con 10 galones de agua se obtiene una emulsión pulverizable que contiene alrededor de 8,000 ppm de ingrediente activo.

La composición es útil en tratar arbustos de algodón para controlar el gusano del algodón cuando se aplica en una proporción de 20 galones por acre.

30

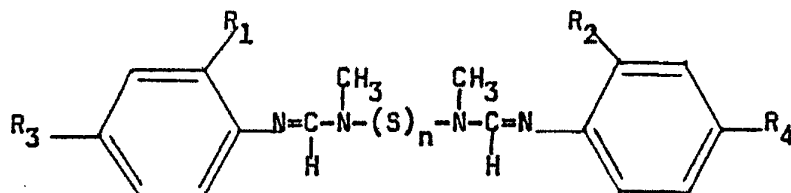
Ejemplo 25

5 Siguiendo el procedimiento de los Ejemplos 23 y 24 precedentes, se preparan composiciones en forma similar substituyendo la N,N"-ditiobis[N'-(2-metil-4-clorofenil)-N-metil]formamidina por cada uno de los compuestos preparados en los Ejemplos 2 a 22 inclusive.

10 N O T A

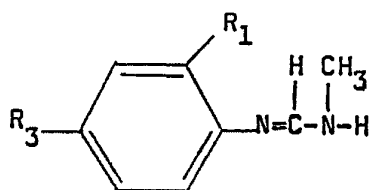
La presente patente de invención, comprende las siguientes reivindicaciones:

1.- Procedimiento para preparar nuevos compuestos plaguicidas, de la fórmula:



Fórmula I

20 en donde n es uno, R₁ y R₂ son iguales y se seleccionan del grupo constituido de alquilo inferior de uno a 4 átomos de carbono inclusive, R₃ y R₄ son iguales y se seleccionan del grupo constituido de hidrógeno, halógeno y alquilo inferior de uno a 4 átomos de carbono inclusive, caracterizado porque
25 consiste en hacer reaccionar dos moles de un compuesto de la fórmula:

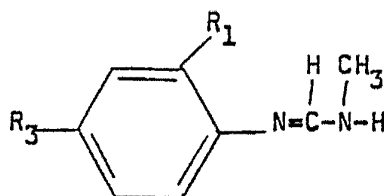


con un mol de dicloruro de azufre (S-Cl₂) en presencia de un separador de ácido.

10

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque consiste en hacer reaccionar dos moles de un compuesto de la fórmula:

15

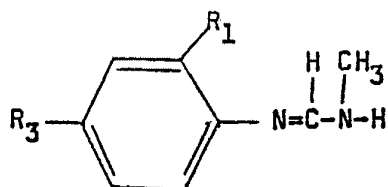


con un mol de monocloruro de azufre (Cl-S-S-Cl) en presencia de un separador de ácido.

20

3.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque consiste en hacer reaccionar un mol de un compuesto de la fórmula:

25

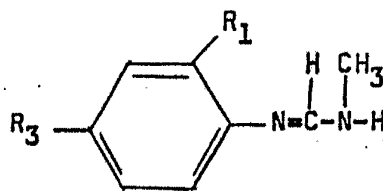


30

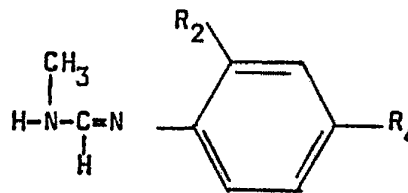
[Handwritten signature]

en presencia de un mol de una amina terciaria.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque consiste en hacer reaccionar un mol de un compuesto de la fórmula:



con un mol de dicloruro de azufre en presencia de un mol de una amina terciaria y luego agregar un mol de un compuesto de la fórmula:




en presencia de un mol de amina terciaria.

5.- "Procedimiento para preparar nuevos compuestos plaguicidas".

25

30



Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, la cual consta de treinta hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

5

24 ABR 1976

Madrid, a

~~27 ABR 1976~~

10

CARLOS ROEB
P. F.

Féac. P. d. de M. H. 1976

15

20

25

30

ps