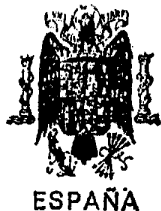


MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

(10) ES	(11) 452911	(12) A I
(13)	FECHA DEL REGISTRO 2 NOV. 1976	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
P 24 09 453.1	27 de febrero de 1.974	Rep. Federal Alemana.
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C, C07D/A01N	
(64) TITULO DE LA INVENCION		
Procedimiento para preparar carbamatos de oximas N-sulfenilados.		
(71) SOLICITANTE (S)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
(72) INVENTOR (ES)		
Peter Siegle, Engelbert Kühle, Ingeborg Hammann, Wolfgang Behrenz, Bernhard Homeyer.		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE:		
GOMEZ-ACEBO.		

1

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar nuevos carbamatos de oximas N-sulfeniladas insecticidas, acaricidas y nematocidas.

5

Ya se dió a conocer que derivados de ácidos carbámicos de oximas son buenos insecticidas. Así, por ejemplo la N-metilcarbamato de la 1-metiltio-aldoxima esta en el mercado bajo el nombre Lannate <sup>®</sup>. Sin embargo, una desventaja de esos compuestos es su toxicidad muy elevada para animales de sangre caliente. Patente belga No. 674.792).

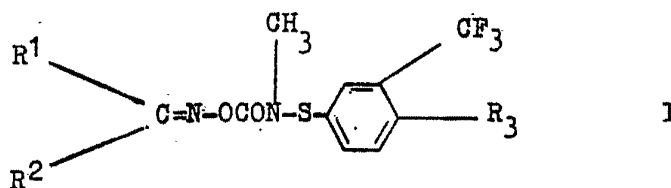
10

Ya se ha dado a conocer que determinados derivados de ácidos carbámicos de oximas N-sulfenilados muestran efectos insecticidas. Pero es desventajosa su eficacia no siempre satisfactoria, si se los aplican en bajas cantidades (Patente publicada no examinada de la República Federal Alemana No. 2.147.850).

15

Ahora se ha encontrado que los nuevos carbamatos de oximas N-sulfenilados de la fórmula general I

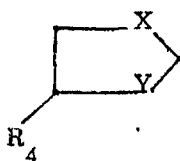
20



25

en la cual los radicales R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> pueden ser iguales o distintos y representan hidrógeno, alquilo, alquenilo, alquini-  
nilo, alcoxi, tioalquilo, alcoxicarbonilo, carbonilamida,

1 o juntos representan un anillo



5 en la cual representan

X azufre,

Y oxígeno o azufre,

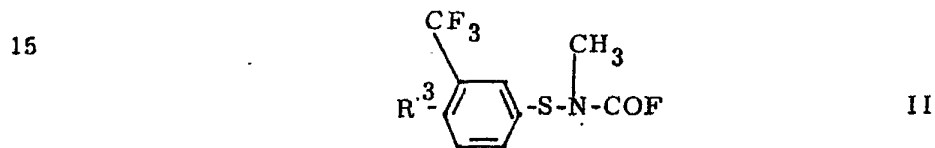
R<sub>4</sub> hidrógeno o alquilo de bajo peso molecular y

10 R<sub>3</sub> hidrógeno o halógeno,

muestran fuertes propiedades insecticidas, acaricidas y nematocidas.

Además, se ha encontrado que se obtienen los compuestos de la fórmula general I, si

(a) fluoruros de ácido carbámico sustituidos de la fórmula general II



en la cual

R<sup>3</sup> tiene el significado arriba definido,

se hacen reaccionar con compuestos de la fórmula general III

20



en la cual

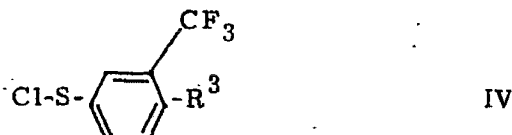
R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> tienen los significados arriba indicados,

eventualmente en presencia de un diluyente y de un agente ligador de ácidos,

25

1

(b) cloruros de sulfeno de la fórmula general IV



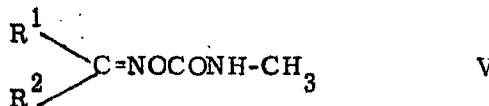
5

en la cual

R<sup>3</sup> tiene el significado arriba especificado,

se hacen reaccionar con compuestos de la fórmula general V

10



en la cual

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> tienen los significados arriba definidos,

eventualmente en presencia de un diluyente y de un agente ligador de ácidos.

15

Es pronunciadamente sorprendente el hecho de que los compuestos según la invención muestran un efecto insecticida y acaricida superior a aquel de los carbamatos de oximas sulfenilados ya conocidos de una estructura análoga y de igual orientación de actividad.

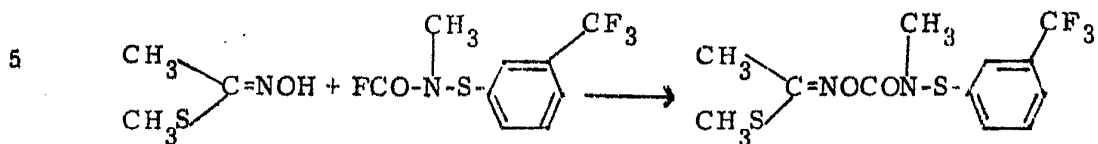
20

Los carbamatos N-sulfenilados según la invención son también mucho menos tóxicos para animales de sangre caliente que los correspondientes carbamatos no sustituidos. Por consiguiente, las sustancias según el invento representan un enriquecimiento de la técnica.

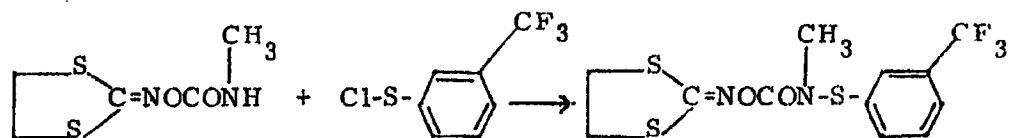
25

Empleándose, como sustancias de partida,

1 fluoruro de ácido N-metil-N-(3-trifluorometil-fenil-sulfenil)-carbámi-  
co y 1-metiltioacetaldoxima, el desarrollo de la reacción puede ser  
representado por el siguiente esquema de reacción:



Empleándose carbamato de 1,3-ditioalan-2-  
oximino-N-metilo y cloruro de 3-trifluorometilo-fenil-sulfenilo, el  
10 desarrollo de la reacción puede ser representado por el siguiente  
esquema de reacción:

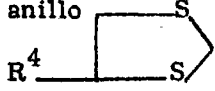


15 Los materiales de partida requeridos para  
la preparación de los compuestos según la invención son conocidos.

Así los fluoruros de ácidos carbámicos substi-  
tuídos de la fórmula II pueden ser preparados según un procedimiento  
conocido, de tal manera que los correspondientes cloruros de 3-trifluor-  
20 metil-fenil-sulfenilos de la fórmula IV se hacen reaccionar con fluoru-  
ro de ácido N-metilcarbámico (compárese: Patente publicada de la Rep.  
Fed. Alemana No. 1,297,095), empleándose preferiblemente cloruro  
de 3-trifluorometilfenilsulfeno y cloruro de 4-cloro-3-trifluorometilsulfeno.

Las oximas de la fórmula III que sirven de  
25 materiales de partida, son conocidas; pueden ser obtenidas análogamente

1 a conocidos procedimientos de producción (compárese: Patente  
publicada no examinada de la Rep. Fed. Alemana No. 1.768.623,  
Patente publicada de la Rep. Fed. Alemana No. 1.618.913, Patente  
norte-americana No. 3.183.148).

5 Como materiales de partida, son preferidas  
oximas de la fórmula III, en la cual  $R^1$  representa hidrógeno; alquilo  
lineal o ramificado con 1 a 4 átomos de carbono, particularmente  
metilo; tioalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, particularmente me-  
tilmercapto y butilmercapto; alcoxicarbonilo y carbonildialquilamida  
10 cada uno con 1 a 4 átomos de carbono en la parte alquilo; alquiltioalquil  
con 1 a 4 átomos de carbono tanto en la parte alquilo como en la parte  
tioalquilo; además, conjuntamente con  $R^2$  forma el anillo  , en  
el cual  $R^4$  representa hidrógeno o metilo.

$R^2$  representa preferiblemente alquiltio o  
15 alquiltioalquilo de bajo peso molecular con 1 a 4 átomos de carbono  
en la parte alquilo, respectivamente en la parte tioalquilo.

De particular preferencia, se emplean las  
siguientes oximas:

- 1-metiltioacetaldoxima,
- 20 1-butiltioacetaldoxima,
- 2-metil-2-metiltiopropionaldoxima,
- éster de ácido 2-oximino-dietilmalónico,
- 2-oximino-1,3-ditiolano,
- 4-metil-2-oximino-1,3-ditiolano,
- 25 2-oximino-1,3-oxatolano,

1        2-oximino-1,3-ditiano,  
         2-oximino-1,3-oxatiano,  
         oxima de éster metílico de ácido 1-metiltio-glioxílico,  
         dimetilamidoxima de ácido 1-metiltio-glioxílico.

5                                Los ésteres de ácidos carbámicos de la fórmula V son conocidos, pueden ser obtenidos de tal manera que las oximas de la fórmula III se hacen reaccionar con isocianato de metilo.

                                  Como diluyentes a emplear en las reacciones indicadas para la producción de las sustancias activas según el invento,  
10        entran en consideración todos los disolventes orgánicos inertes. A éstos pertenecen: éteres, tales como éter dietílico, dioxano, tetrahidrofurano; hidrocarburos, tales como benceno, e hidrocarburos clorados, tales como cloroformo y clorobenceno. Para ligar el ácido halogénhídrico librado en la reacción, a la mezcla de reacción se agrega preferiblemente una base terciaria, tal como trietilamina. En el caso dado,  
15        puede partirse también directamente de las sales alcalinas de las oximas de la fórmula III. Por lo demás, para ligar el ácido halogénhídrico formado en la reacción pueden emplearse todos los usuales agentes ligadores de ácidos, por ejemplo carbonatos alcalinos y alcalinotérreos,  
20        así como alcoholatos, tales como metilato o etilato de álcali, así como aminas y fluoruros de metales alcalinos y alcalinotérreos.

                                  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.

25                                En la realización del procedimiento según la

1 invención se aplican los compuestos de partida en cantidades molares.  
Un exceso de uno u otro de los compuestos de partida no es desventajoso, pero tampoco aporta un aumento substancial del rendimiento de la reacción en compuestos según la invención.

5 Como ejemplos de las sustancias activas de acuerdo con el invento sean mencionados:

carbamato de N-metil-N-(3-trifluormetilfenilsulfenil)-1-metil-tioacetaldoxima,

10 carbamato de N-metil-N-(4-cloro-3-trifluormetilfenilsulfenil)-1-metil-tioacetaldoxima,

carbamato de N-metil-N-(3-trifluormetilfenilsulfenil)-1-etil-tioacetaldoxima,

carbamato de N-metil-N-(4-cloro-3-trifluormetilfenilsulfenil)-1-etil-tioacetaldoxima,

15 carbamato de N-metil-N-(3-trifluormetilfenilsulfenil)-1-propil-tioacetaldoxima,

carbamato de N-metil-N-(4-cloro-3-trifluormetilfenilsulfenil)-1-propil-tioacetaldoxima,

20 carbamato de N-metil-N-(3-trifluormetilfenilsulfenil)-1-butil-tioacetaldoxima,

carbamato de N-metil-N-(4-cloro-3-trifluormetilfenilsulfenil)-1-butil-tioacetaldoxima,

carbamato de N-metil-N-(3-trifluormetilfenilsulfenil)-1-isopropil-tioacetaldoxima,

25 carbamato de N-metil-N-(4-cloro-3-trifluormetilfenilsulfenil)-1-iso-

- 1 propil-tioacetaldoxima,  
2-oximinocarbamato de N-metil-N-(3-trifluormetilfenilsulfenil)-  
1,3-ditiolano,  
2-oximinocarbamato de N-metil-N-(4-cloro-3-trifluormetilfenilsulfenil)-  
5 1,3-ditiolano,  
2-oximinocarbamato de N-metil-N-(3-trifluormetilfenilsulfenil)-1,3-  
ditiolano,  
4-metil-2-oximinocarbamato de N-metil-N-(4-cloro-3-trifluormetil-  
fenilsulfenil)-1,3-ditiolano,  
10 carbamato de N-metil-N-(3-trifluormetilfenilsulfenil)-2-metil-2-metil-  
tio-propionaldoxima,  
carbamato de N-metil-N-(4-cloro-3-trifluormetilfenilsulfenil)-2-metil-  
2-metiltio-propionaldoxima,  
oximcarbamato de éster metílico de ácido N-metil-N-(3-trifluormetil-  
15 fenilsulfenil)-1-metiltio-glioxílico,  
oximcarbamato de éster metílico de ácido N-metil-(4-cloro-3-trifluor-  
metilfenilsulfenil)-1-metiltio-glioxílico,  
oximcarbamato de dimetilamida de ácido -N-(3-trifluormetilfenilsulfenil)-1-metiltio-glioxílico,  
20 oximcarbamato de dimetilamina de ácido -N-(4-cloro-3-trifluormetil-  
fenilsulfenil)-1-metiltio-glioxílico,

Las sustancias activas según el invento mues-  
tran, a una baja toxicidad para animales de sangre caliente y a una baja  
fitotoxicidad, fuertes efectos insecticidas, acaricidas y nematocidas.

25 Por ésto, las sustancias activas pueden ser aplicadas con buen resultado

1 para combatir dipteros e insectos chupadores y mordedores nocivos,  
con inclusión de parásitos antihigiénicos y de provisiones, ácaros y  
nematodos. Además, tienen también ciertos efectos fungicidas y  
microbiostáticos.

5 A los insectos chupadores pertenecen esencial-  
mente pulgones (Aphidae), tales como el pulgón verde del duraznero  
(*Myzus persicae*), el pulgón negro de las habichuelas (*Doralis fabae*),  
el pulgón de la avena (*Rhopalosiphum padi*), el pulgón de las arvejas  
(*Macrosiphum pisi*), el pulgón de las papas (*Macrosiphum solanifolii*);  
10 además, el pulgón de agalla del grosellero (*Cryptomyzus korschelti*),  
el pulgón harinoso de manzanos (*Sapphapis mali*), el pulgón harinoso  
de ciruelos (*Hyalopterus arundinis*) y el pulgón negro de cerezos  
(*Myzus cerasi*); además, cochinillas (*Coccina*), por ejemplo, la cochi-  
nilla de la hiedra (*Aspidiotus hederae*) la cochinilla de los agrios  
15 (*Lecanium hesperidum*), así como el pulgón pegajoso (*Pseudococcus*  
*maritimus*); tisanópteros (*Thysanoptera*), tales como *Hercinothrips*  
*femoralis*, y chinches, por ejemplo, la chinche de las remolachas  
(*Piesma quadrata*), la chinche del algodón (*Dysdercus intermedium*),  
la chinche de cama (*Cimex lectularius*), la chinche feroz (*Rhodnius*  
20 *prolixus*) y la chinche de Chagas (*Triatoma infestans*); además, cigarras,  
tales como *Euscelis bilobatus* y *Nephotettix bipunctatus*.

En cuanto a los insectos mordedores, principal-  
mente han de mencionarse las orugas de mariposas (*Lepidoptera*), ta-  
les como la palomilla de las coles (*Plutella maculipennis*), la lagarta  
25 peluda (*Lymantria dispar*), la esfinge ano de oro (*Euproctis chrysorrhoea*),

1 la oruga de librea (*Malacoscma neustria*); además, la noctuela  
de las coles (*Mamestra brassicae*) y la noctuela de los sembrados  
(*Agrotis segetum*), la gran piéride de las coles (*Pieris brassicae*), la  
pequeña falena invernal (*Cheimatobia Brumata*), la lagarta pequeña de  
5 la encina (*Tortrix viridana*), la oruga negra de antiope (*Laphygma*  
*frugiperda*) y la rosquilla negra del algodón egipcio (*Prudenia litura*);  
además, la polilla de textiles (*Hyponomeuta padella*), la polilla de la  
harina (*Ephestia kühniella*) y la gran polilla de la cera (*Galleria*  
*mellonella*).

10 Además, a los insectos mordedores pertene-  
cen los coleópteros (*Coleoptera*), por ejemplo el gorgojo (*Sitophilus*  
*granarius*) = (*Calandra granaria*), la dorifora (*Leptinotarsa decemlinea-*  
*ta*), la crisomela de la romaza (*Gastrophysa viridula*), la crisomela  
del rábano picante (*Phaedon cochleariae*), el escarabajo brillante de  
15 la colza (*Meligethes aeneus*), el coleóptero del frambueso (*Byturus*  
*tomentosus*), el gorgojo de las habichuelas (*Bruchidius* = *Acanthoscelides*  
*obtectus*), el dermesto (*dermestes frischi*), el escarabajo de Khapra  
(*Trogoderma granarium*), el gorgojo pardo rojizo de la harina de arroz  
o tribolio castaño (*Tribolium castaneum*), el gorgojo del maíz (*Calandra*  
20 o *Sitophilus zeamais*), el anobio de pan (*Stegobium paniceum*), el tene-  
brio común (*Tenebrio molitor*) y la carcoma dentada de los cereales  
(*Oryzaephilus surinamensis*), pero también las especies que habitan en  
la tierra, por ejemplo larvas de eláteros (*Agriotes spec.*) y larvas de  
abejorros (*Melolontha melolontha*); cucarachas, tales como la cucaracha  
25 alemana (*Blattella germanica*), la cucaracha americana (*Periplaneta*

1 americana), la cucaracha de Madeira (*Leucophaea* o *Rhyparobia*  
madeirae), la cucaracha negra de las cocinas (*Blatta orientalis*), la  
cucaracha gigante (*Blaberus giganteus*) y la cucaracha gigante negra  
(*Blaberus fuscus*), así como *Henschoutedenia flexivitta*; además, or-  
5 tópteros, por ejemplo el grillo (*Acheta domesticus*); comejenes,  
tales como los comejenes de tierra (*Reticulitermes flavipes*) e  
himenópteros, tales como las hormigas, la hormiga de la pradera  
(*Lasius niger*).

Los dípteros comprenden esencialmente las  
10 moscas, tales como las drosófilas (*Drosophila melanogaster*), la  
mosca de frutas del Mediterraneo (*Ceratitis capitata*), la mosca domés-  
tica (*Musca doméstica*), la pequeña mosca doméstica (*Fannia canicula-*  
*ris*), la mosca brillante (*Phormia aegina*) y el moscón azul de la carne  
(*Calliphora erythrocephala*), así como el tábano (*Stomoxys calcitrans*);  
15 además, mosquitos, por ejemplo cénzalos, tales como el mosquito de  
la fiebre amarilla (*Aedes aegypti*), el mosquito doméstico (*Culex pipiens*)  
y el mosquito de la malaria (*Anopheles stephensi*).

A los ácaros (*Acari*) pertenecen particularmente  
los ácaros hiladores (*Tetranychidae*), tales como el ácaro hilador de  
20 habichuelas (*Tetranychus telarius* = *Tetranychus althæae* o *Tetranychus*  
*urticae*) y el ácaro hilador de los frutales (*Paratetranychus pilosus* =  
*Panonychus ulmi*), ácaros de agallas, por ejemplo el ácaro de agalla  
del grosellero (*Eriophyes ribis*) y tarsonemidos, por ejemplo el ácaro  
25 amarillo o de la punta de brotes (*Hemitarsonemus latus*) y el ácaro  
del fresal o de ciclámenes (*Tarsonemus pallidus*); finalmente el arador

1 del cuero (*Ornithodoros moubata*).

En la aplicación contra insectos nocivos para la higiene y provisiones, particularmente moscas y mosquitos, los productos del procedimiento se distinguen, además, por un excelente efecto residual sobre madera y arcilla, así como por una buena resistencia a álcalis sobre bases encaladas.

A los nematodos pertenecen esencialmente los nematodos que atacan las hojas (*Arphelenchoides*), tales como los nematodos anguiliformes de crisantemo (*A. Ritzemabosi*), de frutilla (*A. Fragariae*), de arroz (*A. Oryzae*); nematodos que atacan los tallos (*Ditylenchus*), tales como los nematodos anguiliformes de bastón (*D. Dipsaci*); nematodos de agallas de raíces (*Meloïdogyne*), tales como *M. Arenaria* y *M. Incognita*; nematodos formadores de quistes (*Heterodera*), tales como el nematodo de patatas (papas) (*H. Ros tochiensis*), el nematodo de remolachas (*H. Schachtii*); así como nematodos de raíces de vida libre, por ejemplo de los géneros *Pratylenchus*, *Paratylenchus*, *Rotylenchus*, *Xiphinema* y *Radopholus*.

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

1 caso de utilización de agua como diluyente, pueden utilizarse, como  
disolventes auxiliares por ejemplo también solventes orgánicos. Como  
disolventes líquidos entran básicamente en consideración: hidrocarbu-  
ros aromáticos tales como xileno, tolueno, benceno o alquilnaftalenos,  
5 hidrocarburos aromáticos clorados o hidrocarburos alifáticos clorados,  
tales como clorobencenos, cloroetilenos o cloruro de metileno, hidro-  
carburos alifáticos tales como ciclohexano, parafinas por ejemplo fraccio-  
nes de petróleo, alcoholes tales como butanol o glicol, así como sus  
éteres y ésteres, cetonas tales como acetona, metiletilcetona, metil-  
10 isobutilcetona o ciclohexanona, solventes polares fuertes tales como  
dimetilformamida y dimetilsulfóxido, así como agua, bajo agentes dilu-  
yentes o portadores gaseosos licuados, se entienden aquellos líquidos  
que son gaseosos a temperatura normal y bajo presión normal, por  
ejemplo gases propulsores de aerosol, tales como hidrocarburos halo-  
15 genados por ejemplo, freón; como portadores sólidos entran en consi-  
deración minerales naturales molidos tales como caolines, arcillas,  
talco, creta, cuarzo, attapulguita, mont-morillonita o tierra de diato-  
meas, y minerales sintéticos molidos, tales como ácido silícico alta-  
mente disperso, óxido de aluminio y silicatos, como agentes emulsio-  
20 nantes y/o espumantes entran en consideración: emulsionantes no ionó-  
genos y aniónicos, tales como ésteres polioxietilénicos de ácidos gra-  
sos, éteres polioxietilénicos de alcoholes grasos, por ejemplo éter al-  
quilarilpoliglicólico, alquilsulfonatos, alquilsulfatos y arilsulfonatos;  
como agentes dispersantes: por ejemplo lignina, lejías de desecho de  
25 sulfito y metilcelulosa.

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

Por lo general, las formulaciones contienen  
5 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-  
ción de ellas preparadas, tales como soluciones listas para el uso,  
10 concentrados emulsionables, emulsiones, espumas, 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.

15 Las concentraciones de la sustancia activa  
en las preparaciones listas para aplicar, pueden variar dentro de lími-  
tes amplios. Por lo general, están entre 0,0001 y 10%, preferiblemen-  
te entre 0,01 y 1%.

Las sustancias activas pueden ser aplicadas  
20 también con buen resultado en el procedimiento de volúmen ultra-bajo,  
donde es posible aplicar formulaciones de hasta un 95% o hasta de un  
100%.

En la aplicación contra nematodos, las substan-  
cias activas o sus formulaciones son aplicadas en cantidades de 1 a 100  
25 kg de sustancia activa por hectárea y subsiguientemente son incorporadas

1 en el suelo por labranza.

Ejemplo A

Ensayo con Hyponomeuta.

Disolvente: 3 partes en peso de dimetilformamida.

5 Emulsivo : 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

Para obtener una preparación adecuada de  
substancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa  
con la cantidad indicada del disolvente y con la cantidad indicada del  
emulsivo y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración  
10 deseada.

La preparación de sustancia activa es rocia-  
da sobre hojas de manzanos hasta su mojadura al grado húmedo de  
rocío, y entonces sobre las mismas se colocan orugas de la polilla  
hiladora (Hyponomeuta padella).

15 Al cabo del tiempo indicado, se determina  
el grado de destrucción en %, significando 100% que fueron matadas  
todas las orugas; mientras que 0% indica que no fue matada ninguna  
oruga.

Las sustancias activas, sus concentraciones,  
20 el tiempo de evaluación y los resultados pueden apreciarse de la siguien-  
te tabla:

T A B L A

( Insectos nocivos para plantas )

Ensayo con Hyponomeuta

Substancias activas	Concentración de la substancia activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 3 días
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{S}-\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_3 \end{array}$ <p>( conocido )</p>	<p>0,02</p> <p>0,004</p>	<p>15</p> <p>0</p>
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CF}_3 \\   \quad \quad   \quad \quad / \\ \text{CH}_3\text{S}-\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{CO}-\text{N}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	<p>0,02</p> <p>0,004</p>	<p>80</p> <p>60</p>



T A B L A  
(Insectos nocivos para plantas)  
( Ensayo con Myzus )

Substancias activas	Concentración de la substancia activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 1 día
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{S}-\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_3 \end{array}$ <p>( conocido )</p>	<p>0,01 0,001</p>	<p>100 20</p>
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\   \quad \quad \quad   \\ \text{CH}_3\text{S}-\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{CO}-\text{N}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p>( conocido )</p>	<p>0,01 0,001</p>	<p>90 0</p>
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CF}_3 \\   \quad \quad \quad \quad   \quad \quad \quad \quad / \\ \text{CH}_3\text{S}-\text{C}-\text{CH}=\text{N}-\text{O}-\text{CO}-\text{N}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	<p>0,01 0,001</p>	<p>100 90</p>
$\begin{array}{c} \text{S} \quad \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CF}_3 \\ \diagdown \quad \quad   \quad \quad \quad / \\ \text{S} \quad \quad \quad \text{N}=\text{O}-\text{O}-\text{CO}-\text{N}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	<p>0,01 0,001</p>	<p>100 80</p>
$\begin{array}{c} \text{S} \quad \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CF}_3 \\ \diagdown \quad \quad   \quad \quad \quad / \\ \text{S} \quad \quad \quad \text{N}=\text{O}-\text{O}-\text{CO}-\text{N}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<p>0,01 0,001</p>	<p>100 100</p>



T A B L A  
 ( Insectos nocivos para plantas )  
 ( Ensayo con Tetranychus )

Substancias activas	Concentración de la substancia activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 2 días
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{S}-\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_3 \end{array}$ <p>( conocido )</p>	<p style="text-align: center;">0,1 0,01</p>	<p style="text-align: center;">98 0</p>
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \\   \qquad \quad   \\ \text{CH}_3\text{S}-\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{CO}-\text{N}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p>( conocido )</p>	<p style="text-align: center;">0,1 0,01</p>	<p style="text-align: center;">75 0</p>
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \qquad \text{CF}_3 \\   \qquad \quad   \qquad \quad / \\ \text{CH}_3\text{S}-\text{C}-\text{CH}=\text{N}-\text{O}-\text{CO}-\text{N}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$ <p style="text-align: center;">( conocido )</p>	<p style="text-align: center;">0,1 0,01</p>	<p style="text-align: center;">98 80</p>

1 Ejemplo D

Ensayo de dosis letal  $DL_{100}$

Insectos de ensayo: *Sitophilus granarius*

Disolvente: acetona.

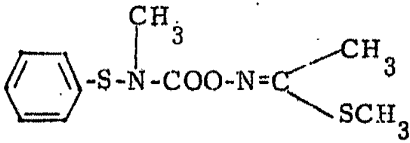
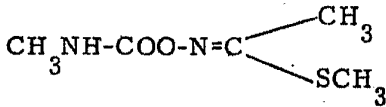
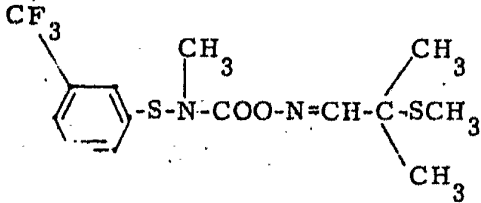
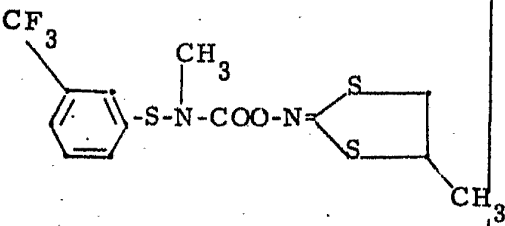
5 Se recogen 2 partes en peso de la sustancia activa en 1000 partes en volúmen de disolvente. Se diluye la solución así obtenida con disolvente ulterior hasta las concentraciones deseadas.

10 Con una pipeta se colocan 2,5 ml de la solución de sustancia activa en una placa de Petri. Sobre el fondo de la placa de Petri se encuentra un papel para filtrar de un diámetro de aproximadamente 9,5 cm. La placa de Petri queda abierta hasta que el disolvente se haya evaporado totalmente. Según la concentración de la solución de sustancia activa, resulta diferente la cantidad de sustancia activa por  $m^2$  de papel para filtrar. Subsiguientemente se introducen unos 25  
15 insectos de ensayo en la placa de Petri y se la cubre con una tapa de vidrio.

20 Se examina el estado de los insectos de ensayo al cabo de 3 días a contar de la iniciación de los ensayos. Se determina la destrucción en %.

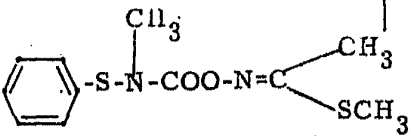
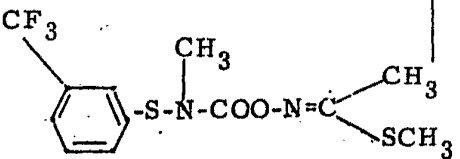
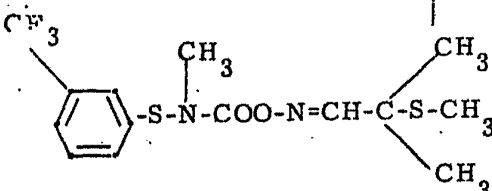
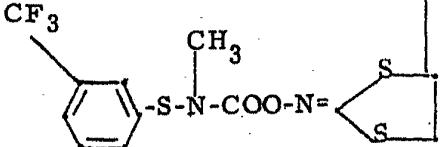
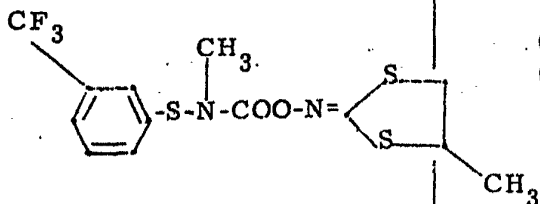
Las sustancias activas, sus concentraciones, los insectos de ensayo y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla:

**T A B L A**  
 ( Ensayo de dosis letal DL<sub>100</sub> )

Substancias activas	Concentración de la substancia activa (solución al %)	Destrucción en %
 ( conocido )	0,2	90
 ( conocido )	0,2	90
 0,2 0,02	0,2 0,02	100 100
 0,2 0,02	0,2 0,02	100 100



**T A B L A**  
 ( Ensayo de tiempo letal TL<sub>100</sub> )

Substancias activas	Concentración de la substancia activa (solución en %)	Destrucción en %
 <p>( conocido )</p>	<p>0,2 0,02</p>	<p>95' 6h = 90%</p>
	<p>0,2 0,02</p>	<p>85' 120'</p>
	<p>0,2 0,02</p>	<p>55' 135'</p>
	<p>0,2 0,02</p>	<p>100' 145'</p>
	<p>0,2 0,02</p>	<p>65' 160'</p>

1 Ejemplo F

Ensayo de concentración límite.

Nematodo de ensayo: *Meloidogyne incognita*.

Disolvente: 3 partes en peso de acetona.

5 Emulsivo : 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

Para obtener una preparación adecuada de substancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la substancia activa con la cantidad indicada del disolvente, se agrega la cantidad indicada del emulsivo y se diluye la concentración con agua hasta la concentración deseada.

10 La preparación de substancia activa es mezclada intimamente con tierra fuertemente infestada con los nematodos de ensayo. En esto, la concentración de la substancia activa en la preparación no tiene prácticamente ninguna importancia, decisiva es tan solo la cantidad de substancia activa por unidad de volumen de tierra, cuya cantidad se indica en ppm. Se introduce la tierra tratada en macetas, se siembra lechuga y se guardan las macetas a una temperatura de invernadero de 27°C.

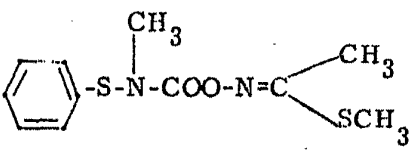
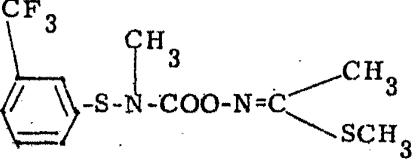
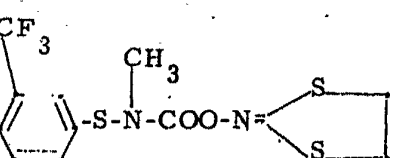
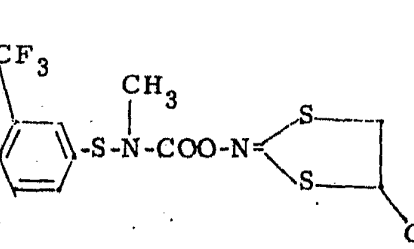
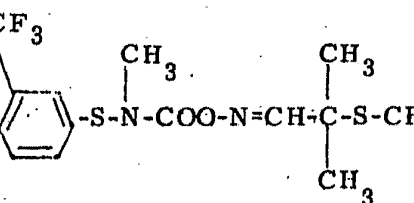
20 Al cabo de cuatro semanas, se examinan las raíces de la lechuga en cuanto a su ataque por nematodos (agallas de raíces), y se determina en % el grado de efecto de la substancia activa. El grado de efecto es de un 100%, si es totalmente evitado el ataque, mientras que es de un 0%, si el ataque es exactamente igual a aquel en las plantas testigos en tierra no tratada, pero infestada de igual modo.

25 Las substancias activas, las cantidades de apli-

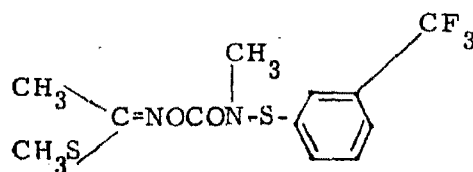
cción y los resultados, constan en la siguiente tabla:

T A B L A

Nematocidas / *Meloidogyne incognita*

Substancia activa (Constitución)	Grado de destrucción en % a una concentración de la substancia activa de	
	20	10 ppm
 <p>( conocido )</p>	0	0
	100	95
	100	100
	100	100
	100	100

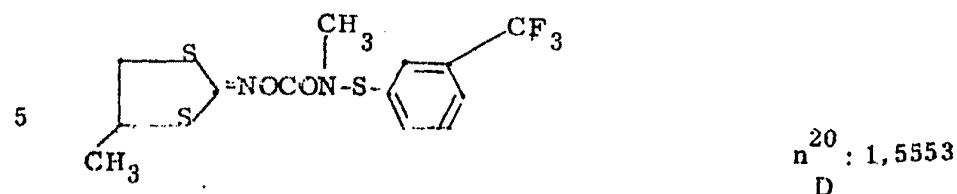
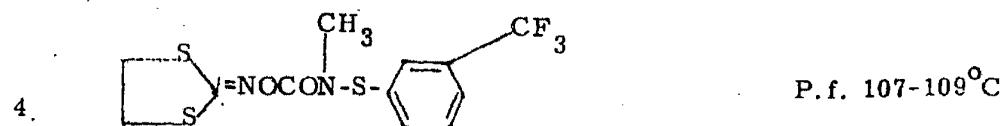
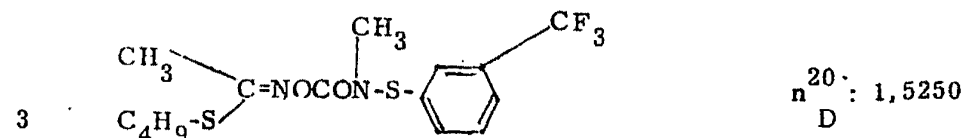
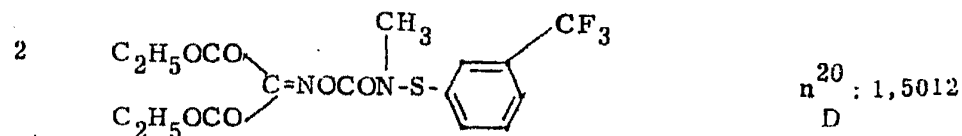
Ejemplo 1



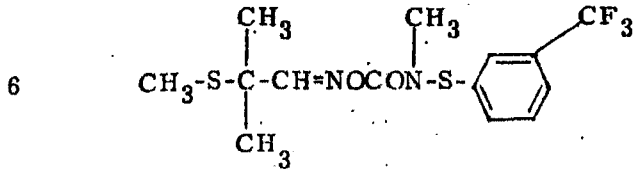
Se disuelven 12,7 g de fluoruro de ácido N-metil-N-(3-trifluorometilfenilsulfenil)-carbámico y 5,3 g de 1-metilacetaldoxima en 20 ml de tolueno. Entonces bajo agitación se instilan 6 g de trietilamina, no debiendo la temperatura sobrepasar los 40°C. Se agita todavía durante 3 horas a la temperatura ambiente. Entonces se separa por filtración a succión el hidrofuro de amina y se agita la solución de filtrado varias veces con agua fría para provocar la separación del producto de reacción. Después de la deshidratación, se elimina el disolvente por destilación. Queda un aceite.

Rendimiento: 12 g (71%).  $n_D^{20}$  : 1,5388.

Análogamente pueden prepararse:

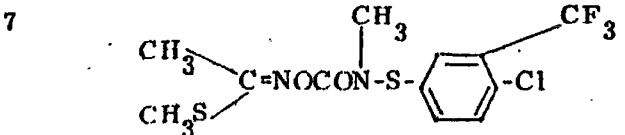


1



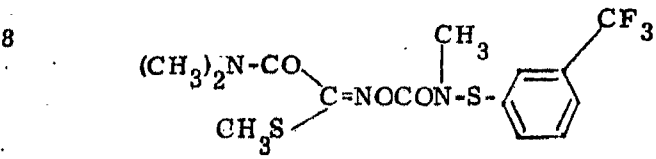
$n_D^{20}$ : 1,5212

5



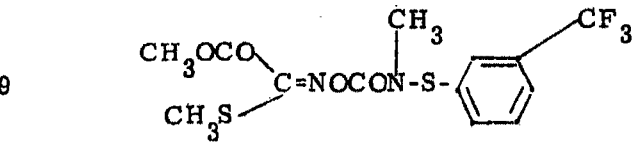
Aceite viscoso

10



P.f. 66°C

15



Aceite viscoso

20

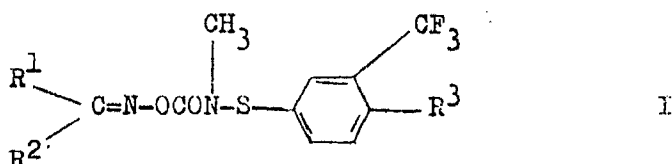
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

1

REIVINDICACIONES

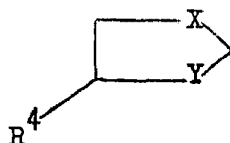
1.- Procedimiento para preparar carbamatos de oximas N-sulfenilados de fórmula general I

5



10

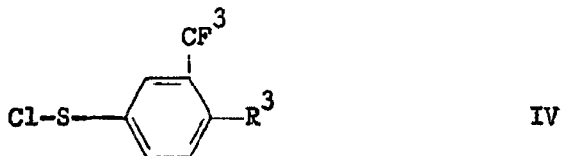
en la cual los radicales R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> pueden ser iguales o diferentes y representan hidrógeno, alquilo, alquenoilo, alquinilo, alcoxi, tioalquilo, alcocarbonilo, carbonilamida, alquiltioalquilo, o juntos representan un anillo



15

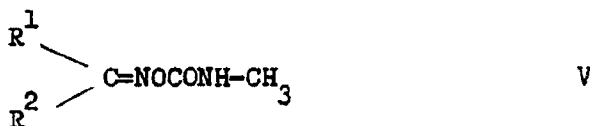
en donde X es azufre, Y es oxígeno o azufre, R<sup>4</sup> es hidrógeno o alquilo de bajo peso molecular y R<sup>3</sup> es hidrógeno o halógeno; caracterizado porque cloruros de sulfeno de fórmula general IV

20



en la cual R<sup>3</sup> tiene el significado arriba especificado, se hacen reaccionar con compuestos de fórmula general V

25



1 en la cual  $R^1$  y  $R^2$  tienen los significados arriba definidos, eventualmente en presencia de un diluyente y de un agente li-  
gador de ácidos, a temperaturas entre 0 y 100°C, en especial  
entre 20 y 40°C.

5 2.- Procedimiento para preparar carbamatos  
de oximas N-sulfenilados, tal y como queda sustancialmente  
descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 30 hojas escritas a má-  
quina por una sola cara.

10

Madrid,

7 NOV. 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

GOMEZ ACEBO Y MUÑOZ

de P. Firmados L. Gómez Fernández

