



-7 MAR. 1978

CONCEDIDA
PATENTE DE INVENCION

19 ES

11

21

22

NUMERO

467479

10 A1

FECHA DE PRESENTACION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO P 26 35 883.8	10 de agosto de 1.976	República Federal Alemana.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07D//A01N	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CARBAMATOS DE OXIMA N-SULFENILADOS.

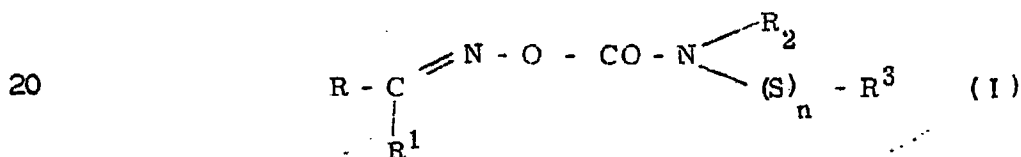
71 SOLICITANTE (ES) BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Leverkusen-Bayerwerk República Federal Alemana.
72 INVENTOR (ES)
73 TITULAR (ES)
74 REPRESENTANTE GOMEZ-ACEBO

La presente invención se refiere a nuevos carbamatos de oximas N-sulfenilados, a varios procedimientos para su producción y a su empleo como insecticidas, acaricidas y nematodocidas.

5 Ya se ha dado a conocer que carbamatos de ciano oxima, por ejemplo el N-metil carbamato de 1-ciano-2-metilpropanaldoxima y el N-metil carbamato de 1-ciano-butanaldoxima, tienen propiedades pesticidas, particularmente insecticidas y nematodocidas (compárese Patente publicada no examinada de la Rep. Fed. de Alemania No. 1.567.142). Su efecto, sin embargo, particularmente
10 en bajas cantidades de aplicación, no siempre es del todo satisfactorio.

Además, ya se dió a conocer que carbamatos de 3-hidroxi-2,2-dimetilpropanal-oxima, tales como 3-hidroxi 2,2-dimetilpropanal-(O-metilcarbamoiloxima), tienen eficacia insecticida (compárese Patente publicada no examinada de la Rep. Fed. de
15 Alemania No. 2.111.156). Sin embargo, particularmente en bajas cantidades de aplicación, su efecto tampoco es en todo los casos enteramente satisfactorio.

Se ha encontrado que los nuevos carbamatos de oximas N-sulfenilados de fórmula (I)



en la cual representan

R alquilo y cicloalquilo, arilo o aralquilo eventualmente sustituidos,
 R¹ un radical heterociclico conteniendo nitrógeno y eventualmente
 sustituido, así como alquilo o cicloalquilo sustituidos por un
 radical heterocíclico conteniendo nitrógeno eventualmente susti-
 tuídos,

R² alquilo,

R³ alquilo, haloalquilo, fenilo eventualmente sustituido, alcoxi-
 carbonilo o el mismo resto al cual esta ligada la agrupación
 -(S_n)-R³, así como la agrupación N-SO₂-R⁴, representando
 R⁵

R⁴ alquilo, dialquilamino o fenilo eventualmente sustituido, y

R⁵ alquilo, y

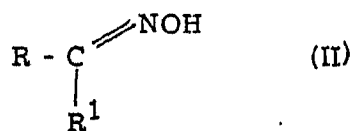
n uno de los números 1 ó 2,

y sus sales, muestran fuertes propiedades insecticidas, acaricidas y
 nematodidas.

Los compuestos de fórmula (I) pueden exis-
 tir en las formas "sin" o "anti", predominantemente se presentan
 como mezclas de ambas formas.

Además se encontró que se obtienen los
 carbamatos de oximas N-sulfenilados de fórmula (I) de manera tal que

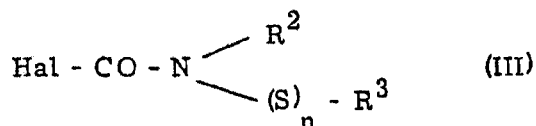
a) oximas de fórmula (II)



en la cual

R y R¹ tienen los significados arriba indicados,
se hacen reaccionar con halogenuros de carbamoilo sulfenilados de
fórmula (III)

5



en la cual

R², R³ y n tienen los significados arriba indicados y

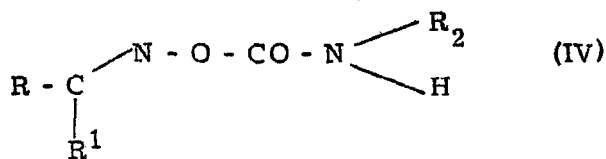
Hal representa fluor o cloro,

10

en presencia de un diluyente y de un agente ligador de ácido,

o

b) carbamatos de oxima de fórmula (IV)

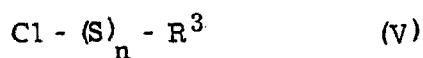


en la cual

15

R, R¹ y R² tienen los significados arriba indicados,

se hacen reaccionar con cloruros de sulfeno de fórmula (V)



en la cual

R³ y n tienen los significados arriba indicados,

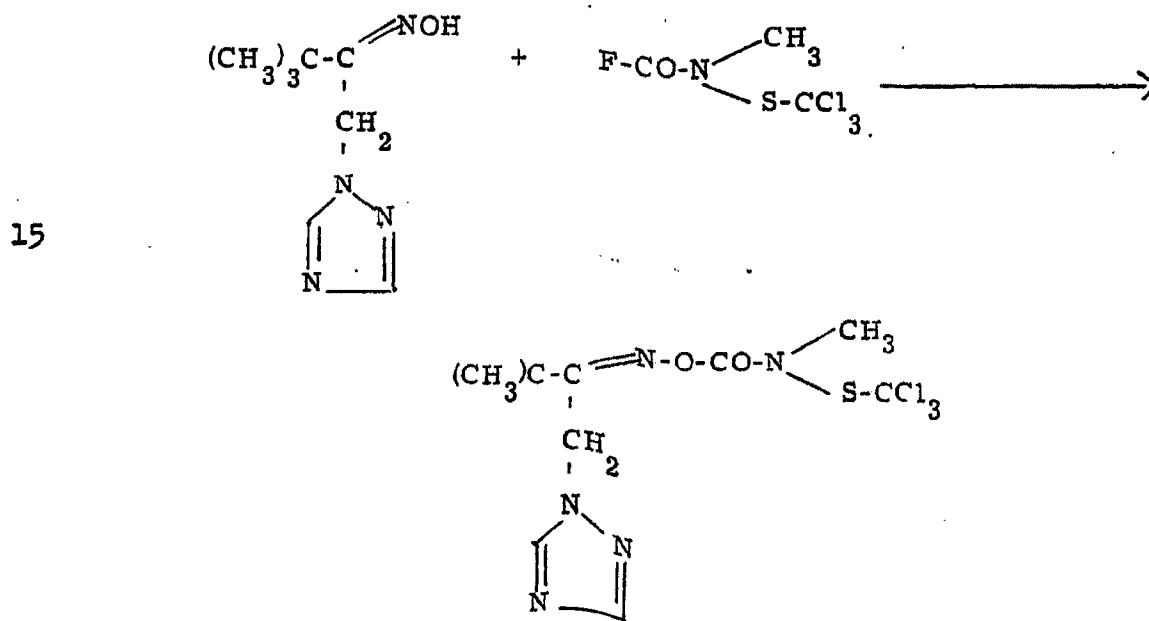
20

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

Sorprendentemente los carbamatos
de oxima N-sulfenilados de acuerdo con la invención muestran un efecto
insecticida, acaricida y nematocida superior a aquel de los carbamatos

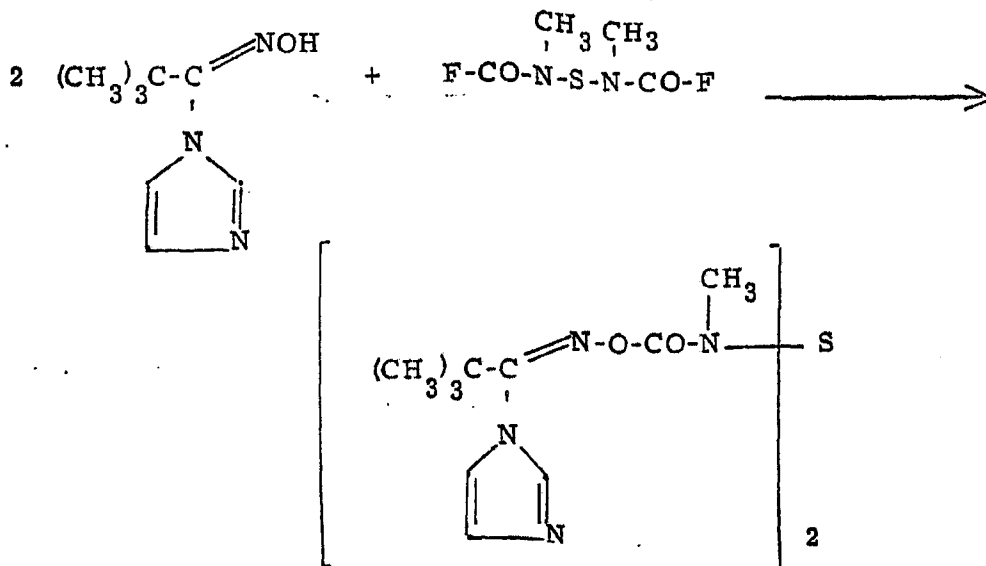
conocidos, a saber el N-metil carbamato, de 1-ciano-2-metilpropanal-
 doxima y el N-metilcarbama to de 1-ciano-butanaldoxima, así como
 la 3-hidroxi-2, 2 dime tilpropanal-(O-metilcarbamoiloxima) que, en
 cuanto a su constitución química y su actividad, son compue stos pareci-
 5 dos. Por consiguiente las sustancias activas según el invento represen-
 tan un enriquecimiento de la técnica.

Si como sustancias de partida se emplean
 el 3, 3-dimetil-2-oximino-1-(1, 2, 4-triazol-1-il)-butano y el fluoruro de
 N-metil-N-triclorometilmercapto-carbamoilo, el desarrollo de la reac-
 10 ción (procedimiento a) puede ser representado por el siguiente esquema
 de fórmulas:

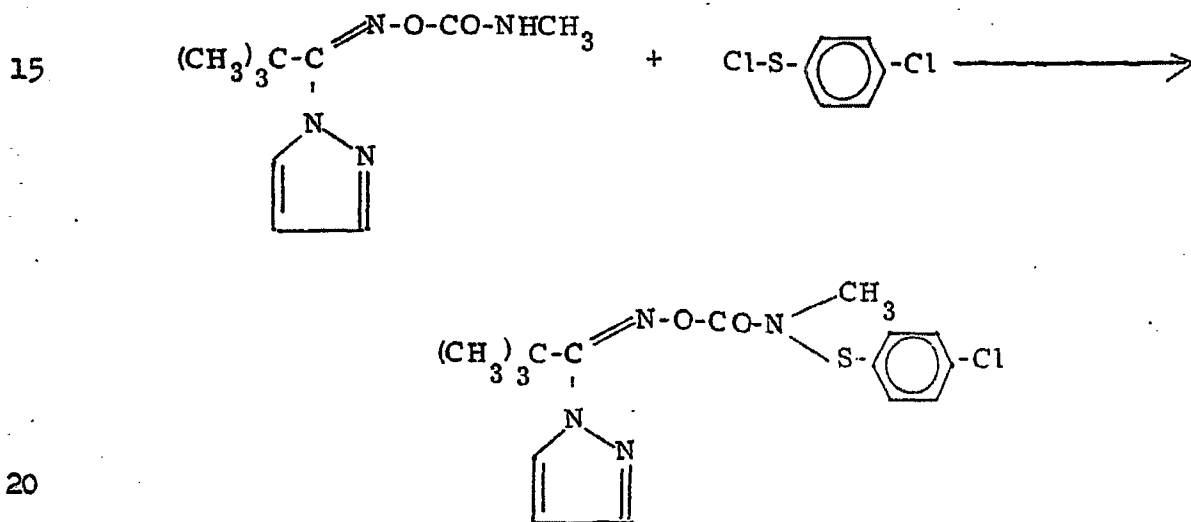


20 Si como sustancias de partida se emplean
 el 2, 2-dime til-1-(imidazol-1-il)-1-oximino-propano y la N,N'-bis-(fluor-
 carbonil)tio-bis-metilamina, el desarrollo de la reacción (procedimiento

a) puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas:



Si como sustancias de partida se emplean 2,2-dimetil-1-metilcarbamoyloximino-1-(pirazol-1-il)-propano y cloruro de 4-clorofenil-sulfenilo, el desarrollo de la reacción (procedimiento b) puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas



Las oximas empleadas como sustancias de partida para el procedimiento (a) estan definidas en forma general por la fórmula (II). En la fórmula (II) R representa preferiblemente alquilo lineal o ramificado con 1 a 6 átomos de carbono, fenilo, que puede estar substituído eventualmente por halógeno, particularmente por fluor, cloro o bromo, además preferiblemente fenilalquilo eventualmente substituído en la parte fenilo y con 1 a 4 átomos de carbono en la parte alquilo, entrando en consideración, como substituyentes, preferiblemente halógeno, particularmente fluor, cloro o bromo, así como cicloalquilo con 5 a 7 átomos de carbono eventualmente substituído por metilo o etilo.

R¹ representa preferiblemente radicales azolilo eventualmente substituídos a saber, pirazol-1-ilo, imidazol-1-ilo, 1,2,4-triazol 1-ilo, 1,2,3-triazol-1-ilo, 1,3,4-triazol-1-ilo, 1,2,5-triazol-1-ilo, indazol-1-ilo, benzimidazol-1-ilo y benzotriazol-1-ilo, entrando en consideración como substituyentes preferiblemente: halógeno, particularmente fluor, cloro y bromo, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, haloalquilo con hasta 2 átomos de carbono y hasta 5 átomos de halógeno, tales como particularmente átomos de fluor y de cloro, mencionandose a título de ejemplo el trifluometilo, alcoxi y alquiltio cada uno con hasta 4 átomos de carbono, y el grupo nitro. R¹ representa además preferiblemente alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o cicloalquilo con 5 a 6 átomos de carbono substituídos por los restos heterocíclicos (restos azolilo) arriba indicados.

Como sustancias de partida de fórmula (II), a título de ejemplo, sean nombrados:

- 3,3-dimetil-2-oximino-1-pirazolil-(1)-butano
- 3,3-dimetil-1-imidazolil-(1)-2-oximino-butano
- 3,3-dimetil-2-oximino-1-[1,2,4-triazolil-(1)]-butano
- 3,3-dimetil-2-oximino-1-[1,2,3-triazolil-(1)]-butano
- 5 3,3-dimetil-2-oximino-1-[1,3,4-triazolil-(1)]-butano
- 3,3-dimetil-1-indazolil-(1)-2-oximino-butano
- 1-benzimidazolil-(1)-3,3-dimetil-2-oximino-butano
- 1-benzotriazolil-(1)-3,3-dimetil-2-oximino-butano
- 2-oximino-1-pirazolil-(1)-propano
- 10 2-oximino-1-[1,2,4-triazolil-(1)]-propano
- 1-imidazolil-(1)-2-oximino-propano
- 3-metil-2-oximino-1-pirazolil-(1)-butano
- 1-imidazolil-3-metil-2-oximino-butano
- 3-metil-2-oximino-1-[1,2,4-triazolil-(1)]-butano
- 15 2-oximino-2-fenil-1-pirazolil-(1)-etano
- 1-imidazol-(1)-2-oximino-2-fenil-etano
- 2-oximino-2-fenil-1-[1,2,4-triazolil-(1)]-etano
- 2-oximino-2-fenil-1-[1,2,3-triazolil-(1)]-etano
- 2-oximino-2-fenil-1-[1,3,4-triazolil-(1)]-etano
- 20 2-(4-clorofenil)-1-imidazolil-(1)oximino-etano
- 2-(2,4-diclorofenil)-2-oximino-1-[1,2,4-triazolil-(1)]-etano
- 2-oximino-3-fenil-1-pirazolil-(1)propano
- 3-(4-bromofenil)-1-imidazolil-(1)-2-oximino-propano
- 3,3-dimetil-2-oximino-3-fenil-1-[1,2,4-triazolil-(1)]-propano

- 2-ciclopentil-1-imidazolil-(1)-2-oximino-etano
- 2-ciclohexil-1-imidazolil-(1)-2-oximino-etano
- 2-ciclohexil-2-oximino-1-pirazolil-(1)-etano
- 2-ciclohexil-2-oximino-1-[1,2,4-triazolil-(1)]-etano
- 5 1-benzimidazolil-(1)-2-ciclohexil-2-oximino-etano
- 2-cicloheptil-2-oximino-1-pirazolil-(1)-etano
- 1-imidazolil-(1)-2-(metilciclohexil)-2-oximino-etano
- 1-[4-cloropirazolil-(1)]-3,3-dimetil-2-oximino-butano
- 1-[3-acetilpirazolil-(1)]-3,3-dimetil-2-oximino-butano
- 10 1-[2-bromopirazolil-(1)]-3,3-dimetil-2-oximino-butano,
- 3,3-dimetil-1-[2-metilimidazolil-(1)]-2-oximino-butano,
- 3,3-dimetil-2-oximino-[4-trifluorometilimidazolil-(1)]-butano,
- 3,3-dimetil-1-[4-nitroimidazolil-(1)]-2-oximino-butano
- 1-[3-cloro-1,2,4-triazolil-(1)]-3,3-dimetil-2-oximino-butano
- 15 1-[3-etil-1,2,4-triazolil-(1)]-3,3-dimetil-2-oximino-butano
- 3,3-dimetil-1-metil-2-oximino-1-pirazolil-(1)-butano
- 3,3-dimetil-1-imidazolil-(1)-1-metil-2-oximino-butano
- 3,3-dimetil-1-metil-2-oximino-1-[1,2,4-triazolil-(1)]-butano
- 1,1-dimetil-2-oximino-1-[1,2,4-triazolil-(1)]-propano
- 20 1,1-dimetil-2-oximino-1-pirazolil-(1)-propano
- 1,1-dimetil-3-metil-2-oximino-1-[1,2,4-triazolil-(1)]-butano
- 3,3-dimetil-1-[5-metil-4-nitroimidazolil-(1)]-2-oximino-butano
- 3,3-dimetil-2-oximino-1-[3-triclorometil-1,2,4-triazolil-(1)]-butano
- 1-[3-bromo-1,2,4-triazolil-(1)]-3,3-dimetil-2-oximino-butano

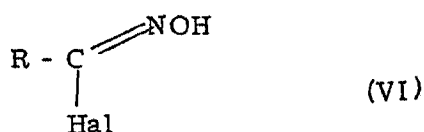
- 3,3-dimetil-2-oximino-1-[2,4,5-tribromoimidazolil-(1)]-butano
- 2,2-dimetil-1-oximino-pirazolil-(1)-propano
- 2,2-dimetil-1-imidazolil-(1)-oximino-propano
- 2,2-dimetil-1-oximino-1-[1,2,4-triazolil-(1)]-propano
- 5 2,2-dimetil-1-oximino-1-[1,2,3-triazolil-(1)]-propano
- 2,2-dimetil-1-oximino-1-[1,3,4-triazolil-(1)]-propano
- 2,2-dimetil-1-indazolil-(1)-1-oximino-propano
- 1-benzimidazolil-(1)-2,2-dimetil-1-oximino-propano
- 1-benzotriazolil-(1)-2,2-dimetil-1-oximino-propano
- 10 1-oximino-1-pirazolil-(1)-etano
- 1-oximino-1-[1,2,4-triazolil-(1)]-etano
- 1-imidazolil-(1)-1-oximino-etano
- 2-metil-1-oximino-1-pirazolil-(1)-propano
- 1-imidazolil-2-metil-1-oximino-propano
- 15 2-metil-1-oximino-1-[1,2,4-triazolil-(1)]-propano
- oximino-fenil-pirazolil-(1)-metano
- imidazolil-(1)-oximino-fenil-metano
- oximino-fenil-[1,2,4-triazolil-(1)]-metano
- oximino-fenil-[1,2,3-triazolil-(1)]-metano
- 20 oximino-fenil-[1,3,4-triazolil-(1)]-metano
- (4-clorofenil)-imidazolil-(1)-oximino-metano
- (2,4-diclorofenil)-oximino-[1,2,4-triazolil-(1)]-metano
- 1-oximino-2-fenil-1-pirazolil-(1)-etano
- (4-bromofenil)-1-imidazolil-(1)-1-oximino-etano

- 2,2-dimetil-1-oximino-2-fenil-1-[1,2,4-triazolil-(1)]-etano
 cicloptil-imidazolil-(1)-oximino-metano
 ciclohexil-imidazolil-(1)-oximino-metano
 ciclohexil-oximino-pirazolil-(1)-metano
- 5 ciclohexil-oximino-[1,2,4-triazolil-(1)]-metano
 benzimidazol-(1)-ciclohexil-oximino-metano
 cicloheptil-oximino-pirazolil-(1)-metano
 imidazolil-(1)-(metilciclohexil)-oximino-metano
- 1- [4-cloropirazolil-(1)]-2,2-dimetil-1-oximino-propano
- 10 1- [3-acetilpirazolil-(1)]-2,2-dimetil-1-oximino-propano
 1- [2-bromoimidazolil-(1)]-2,2-dimetil-1-oximino-propano
 2,2-dimetil-1- [2-metilimidazolil-(1)]-1-oximino-propano
 2,2-dimetil-1-oximino- [4-trifluorometilimidazolil-(1)]-propano
 2,2-dimetil-1- [4-nitroimidazolil-(1)]-1-oximino-propano
- 15 1- [3-cloro-1,2,4-triazolil-(1)]-2,2-dimetil-1-oximino-propano
 1- [3-etil-1,2,4-triazolil-(1)]-2,2-dimetil-1-oximino-propano
 2,2-dimetil-1-metil-1-oximino-1-pirazolil-(1)-propano
 2,2-dimetil-1- [5-metil-4-nitroimidazolil-(1)]-1-oximino-propano
 2,2-dimetil-1-oximino-1- [3-triclorometil-1,2,4-triazolil-(1)]-propano
- 20 1- [3-bromo-1,2,4-triazolil-(1)]-2,2-dimetil-1-oximino-propano
 2,2-dimetil-1-oximino-1- [2,4,5-tribromoimidazolil-(1)]-propano.

Las oximas de fórmula (II) hasta ahora son desconocidas, pero constituyen el objeto de una solicitud de patente propia anterior que aún no pertenece al estado de la técnica (compárese

25 Solicitud de Patente alemana No P 2.613.167) .

Las oximas de fórmula (II) en la cual R^1 representa un resto heterocíclico conteniendo N y eventualmente sustituido, pueden ser preparadas de manera tal que halogenuros del ácido hidroxámico de fórmula (VI)

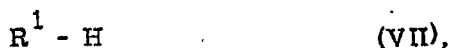


5.

en la cual

R tiene el significado arriba indicado y
Hal representa halógeno, particularmente cloro o bromo,
se hacen reaccionar con azoles de fórmula (VII)

10



en la cual

R^1 representa un radical heterocíclico eventualmente sustituido, en presencia de un disolvente orgánico, por ejemplo tetrahidrofurano, y en presencia de un agente ligador de ácido, por ejemplo trimetilamina o azol en exceso, a temperaturas entre 0 y 80°C, preferiblemente de 0 a 40°C. El aislamiento de los compuestos de fórmula (II) es efectuado de manera tal que se distribuye la mezcla de reacción en agua. se separa por filtración el precipitado formado, se lo seca y eventualmente se lo purifica por recristalización.

20

Los halogenuros del ácido hidroxámico de fórmula (VI) empleados como sustancias de partida son conocidos (compárense: H. Ulrich "The Chemistry of Imidoyl Halides" páginas 157-172, Plenum Press, New York 1968 y las notas bibliográficas ahí

citadas). Los que hasta ahora no son conocidos pueden ser preparados fácilmente según los procedimientos ahí descritos, por ejemplo por cloración de las correspondientes aldoximas.

Las oximas de fórmula (II) en la cual

5 R^1 representa alquilo o cicloalquilo substituídos por un resto heterocíclico conteniendo N y eventualmente substituído, pueden ser preparadas, por ejemplo de manera tal que azolilcetonas de fórmula (VIII).

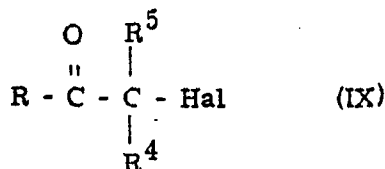


en la cual

10 R y R^1 tienen los significados arriba indicados, se hacen reaccionar con hidroxilamina en presencia de un disolvente, preferiblemente alcoholes o alcoholes acuosos, a temperaturas entre 20 y 100°C, preferiblemente entre 50 y 80°C. Aquí se aplica la hidroxilamina preferiblemente en forma de sus sales, particularmente como
15 hidrocioruro, en presencia de un agente ligador de ácido, tal como por ejemplo carbonato de sodio. El aislamiento de los compuestos de fórmula (II) es efectuado de manera tal que, después de la destilación, se elabora el producto formado en la reacción, según métodos usuales.

Las azolilcetonas de fórmula (VIII) aquí

20 empleadas como sustancias de partida son en parte conocidas (compárese: Patente publicada no examinada de la Rep. Fed. de Alemania No. 2.431.407). Pueden ser preparadas de manera tal que cetonas halogenadas de fórmula (IX)



en la cual

R tiene el significado arriba indicado y

R⁴ y R⁵ son iguales o diferentes y representan hidrógeno o alquilo,

o conjuntamente representan pentametileno o tetrametileno, y

5 Hal representa cloro o bromo,

se hacen reaccionar con azoles de fórmula (VII) en presencia de un

diluyente, por ejemplo metiletilcetona, y en presencia de un agente

ligador de ácidos, por ejemplo carbonato de potasio, a temperaturas

entre 20 y 150°C, preferiblemente entre 60 y 120°C. El aislamiento

10 de los compuestos de fórmula (IV) es efectuado de manera tal que se

separa por filtración la sal formada durante la reacción y se concentra

el filtrado por destilación del disolvente. La sustancia sólida que queda

es secada y purificada por recristalización.

Las cetonas halogenadas de fórmula (IX)

15 empleadas como sustancias de partida son conocidas (compárense:

Bulletin de la Societe de la Chimie de France 1955, páginas 1363-1383,

Houben-Weyl "Methoden der Organischen Chemie", Tomo VII/2a, página

117, Beilstein "Handbuch der Organischen Chemie", H1, página 703,

E I, páginas 330, 361 y 364, E II, páginas 738, 756 y 757, E III, páginas

20 2842 y 2843). Las que aún no son conocidas pueden ser preparadas según

los procedimientos ahí descriptos.

Los halogenuros de carbamoilo sulfenilados

que son además necesarios como sustancias de partida para la reacción

(a) según el invento, están definidos en forma general por la fórmula

(III). En esta fórmula R^2 representa preferiblemente alquilo lineal o ramificado con 1 a 4 átomos de carbono, R^3 representa preferiblemente alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, haloalquilo con 1 a 2 átomos de carbono y hasta 5 átomos de halógeno, tales como particularmente átomos de fluor y cloro (a título de ejemplo sean nombrados trifluo-
5 metilo, cloro-difluoro-metilo, dicloro-fluoro-metilo y triclorometilo), fenilo eventualmente substituido, mencionándose como substituyentes preferiblemente, halógeno, particularmente fluor, cloro o bromo, alquilo con 1 a 2 átomos de carbono y hasta 5 átomos de halógeno, tales
10 como particularmente átomos de fluor y cloro a título de ejemplo sea nombrado el grupo trifluometilo); alcoxicarbonilo con 1 a 4 átomos de carbono en la parte alcoxi, así como el mismo radical al que esta ligada la agrupación $-(S)_n R^3$, Además R^3 representa preferiblemente el resto $-NR^5-SO_2-R^4$, representando R^5 preferiblemente alquilo con
15 1 a 4 átomos de carbono. R^4 representa preferiblemente alquilo y dialquilamino cada vez con 1 a 4 átomos de carbono en cada parte alquilo, así como fenilo eventualmente substituido, entrando en consideración como substituyentes preferiblemente: halógeno, particularmente fluor, cloro o bromo, alquilo con 1 a 2 átomos de carbono, haloalquilo con 1 a
20 2 átomos de carbono y con hasta 5 átomos de halógeno, tales como particularmente átomos de fluor y de cloro(a título de ejemplo sea nombrado trifluometilo), ciano y nitro. El índice n tiene el significado indicado en la definición del invento:

Como sustancias de partida de fórmula

(III) pueden mencionarse a título de ejemplo:

fluoruro de ácido N-fluodichlorometilsulfenil-N-fenil-carbámico

N,N'-bis-(fluocarbonil)-tio-bis-metilamina

fluoruro de ácido N-metil-N-triclorometilsulfenil-carbámico

5 fluoruro de ácido N-metil-N-fluodichlorometilsulfenil-carbámico

fluoruro de ácido N-metil-N-clorodifluometilsulfenil-carbámico

fluoruro de ácido N-metil-N (3-trifluometil)-sulfenil-carbámico

fluoruro de ácido N-metil N-(metoxicarbonil-sulfenil)-carbámico

10 fluoruro de ácido N-metil-N-[(3-metilfenil-sulfonil)-metilamino-sulfenil]-carbámico

fluoruro de ácido N-metil-N-(4-clorofenil)-sulfenil-carbámico

fluoruro de ácido N-metil-N-[(4-metilfenil-sulfonil)-metilamino-sulfenil]-carbámico

y los correspondientes cloruros de los ácidos carbámicos.

15 Los halogenuros de carbamoilo sulfenilados de fórmula (III) son conocidos o pueden ser preparados según procedimientos conocidos y generalmente usuales. Se los obtiene, por ejemplo por reacción de los correspondientes halogenuros de ácido carbámico con los correspondientes cloruros de sulfeno (compárense: Patente publicada de la Rep. Fed. de Alemania No. 1. 297. 095, Patente norteamericana No. 20 3. 939. 192, Patentes publicadas no examinadas de la Rep. Fed. de Alemania Nos. 2. 357. 930 y 2. 409. 463).

25 Los carbamatos de oxima empleados como sustancias de partida para el procedimiento (b) están definidos en forma general por la fórmula (IV). En esta fórmula (IV), R y R¹ representan

preferiblemente los substituyentes que ya fueron nombrados como preferidos con referencia a las oximas de fórmula (II). R² representa preferiblemente alquilo lineal o ramificado con 1 a 4 átomos de carbono.

Como sustancias de partida de fórmula

5 (IV) sean nombrados a título de ejemplo:

3,3-dimetil-2-metilcarbamoiloximino-1-(1,2,4-triazol-1-il)-butano

3,3-dimetil-2-isopropilcarbamoiloximino-1-(pirazol-1-il)-butano

3,3-dimetil-2-metilcarbamoiloximino-1-(pirazol-1-il)-butano

3,3-dimetil-2-metilcarbamoiloximino-1-(3-metil-pirazol-1-il)-butano

10 3,3-dimetil-2-metilcarbamoiloximino-1-(4-bromo-pirazol-1-il)-butano

3,3-dimetil-2-metilcarbamoiloximino-1-(4-cloro-pirazol-1-il)-butano

3,3-dimetil-2-metilcarbamoiloximino-1-(imidazol-1-il)-butano

3,3-dimetil-2-metilcarbamoiloximino-1-(2-etil-imidazol-1-il)-butano

3,3-dimetil-2-metilcarbamoiloximino-1-(2-etil-4-nitro-imidazol-1-il)-

15 butano

3,3-dimetil-2-metilcarbamoiloximino-1-(benzimidazol-1-il)-butano

3,3-dimetil-2-metilcarbamoiloximino-1-(benzo-1,2,3-triazol-1-il)-

butano

3,3-dimetil-2-metilcarbamoiloximino-1-(1,2,3-triazol-1-il)-butano

20 3,3-dimetil-2-metilcarbamoiloximino-1-(3-metil-1,2,4-triazol-1-il)-

butano

3,3-dimetil-2-metilcarbamoiloximino-1-(3-cloro-1,2,4-triazol-1-il)-

butano

3,3-dimetil-2-metilcarbamoiloximino-1-(3-metilmercapto-1,2,4-

25 triazol-1-il) butano

3-metil-2-metilcarbamoiloximino-1-(pirazol-1-il)-butano

4-metil-2-metilcarbamoiloximino-1-(pirazol-1-il)-pentano

2-fenil-2-metilcarbamoiloximino-1-(1,2,4-triazol-1-il)-etano

3-metil-3-fenil-2-metilcarbamoiloximino-1-(1,2,4-triazol-1-il)-butano

3-metil-2-metilcarbamoiloximino-1-(1,2,4-triazol-1-il)-butano

5

3,3-dimetil-2-metilcarbamoiloximino-1-(4-nitro-5-metilimidazol-1-il)-butano

2,2-dimetil-1-metilcarbamoiloximino-1-(1,2,3-triazol-1-il)-propano

2,2-dimetil-1-metilcarbamoiloximino-1-(pirazol-1-il)-propano

10

2,2-dimetil-1-metilcarbamoiloximino-1-(3-metilpirazol-1-il)-propano

2,2-dimetil-1-metilcarbamoiloximino-1-(4-cloropirazol-1-il)-propano

2,2-dimetil-1-metilcarbamoiloximino-1-(1,2,4-triazolil-1-il)-propano

2,2-dimetil-1-metilcarbamoiloximino-1-(3-cloro-1,2,4-triazol-1-il)-propano

15

2,2-dimetil-1-metilcarbamoiloximino-1-(3-metil-1,2,4-triazol-1-il)-propano

2,2-dimetil-1-metilcarbamoiloximino-1-(3-etoxicarbonil-1,2,4-triazol-1-il)-propano

2,2-dimetil-1-metilcarbamoiloximino-1-(3-metilmercapto-1,2,4-triazol-1-il)-propano

20

2-metil-1-metilcarbamoiloximino-1-(pirazol-1-il)-propano

2-metil-1-metilcarbamoiloximino-1-(1,2,4-triazol-1-il)-propano.

Los carbamatos de oxima de fórmula (IV) hasta ahora son desconocidos. Sin embargo constituyen también

el objeto de la solicitud de patente propia anterior arriba citada.

Pueden ser preparados de manera tal que oximas de fórmula (II) se hacen reaccionar con isocianatos conocidos en la forma generalmente usual en presencia de un diluyente, por ejemplo cloruro de metileno, a temperaturas entre 0 y 100°C.

Los cloruros de sulfeno además necesarios como sustancias de partida para la reacción (b) según el invento estan definidos en forma general por la fórmula (V). En esta fórmula R^3 representa preferiblemente los restos que ya fueron nombrados como preferidos con referencia a los halogenuros de carbamilo de fórmula (III).

Como sustancias de partida de formula (V) sean nombrados a título de ejemplo:

- cloruro de triclorometilsulfeno
- cloruro de diclorofluometilsulfeno
- cloruro de clorodifluometilsulfeno
- cloruro de trifluometilsulfeno
- cloruro de fenilsulfeno
- cloruro de 2,4-diclorofenilsulfeno
- cloruro de 3-trifluometilfenilsulfeno
- cloruro de 3-metilfenilsulfeno
- cloruro de metilsulfenilo
- cloruro de 4-cloro-3-trifluorometilfenilsulfenilo
- cloruro de metoxicarbonilsulfenilo
- cloruro de etoxicarbonilsulfenilo.

Los cloruros de sulfeno de fórmula (V) son compuestos generalmente conocidos en la química orgánica.

5 Como sales para los compuestos de fórmula (I) entran en consideración las sales con ácidos fisiológicamente tolerables. A éstos pertenecen preferiblemente los ácidos halogen-
hídricos, tales como por ejemplo el ácido clorhídrico y el ácido brom-
hídrico, particularmente el ácido clorhídrico los ácidos fosfórico,
níttrico, los ácidos carboxílicos e hidroxicarboxílicos mono- y bifuncio-
nales, tales como por ejemplo los ácidos acético, maléico, succínico,
10 fumárico, tartárico, cítrico, salicílico, sórbico, láctico, 1,5-nafta-
lenodisulfónico.

Las sales de los compuestos de fórmula (I) pueden ser obtenidas en forma sencilla según los métodos de
formación de sales usuales, por ejemplo, por disolución de la base
15 en éter, por ejemplo éter dietílico, y adición del ácido. por ejemplo
ácido fosfórico, y pueden ser aisladas en forma conocida. por ejemplo,
por filtración, y eventualmente pueden ser purificadas.

20 Como diluyentes entran en consideración para las reacciones según las variantes de procedimiento (a) y (b), pre-
feriblemente todos los disolventes orgánicos inertes. A éstos pertenecen
preferiblemente las cetonas, tales como dietilcetona, particularmente
acetona y metiletilcetona, los nitrilos, tales como propionitrilo, parti-
cularmente acetonitrilo, los alcoholes, tales como etanol o isopro-
panol, los éteres, tales como tetrahidrofurano o dioxano, las formamidas

tales como particularmente dimetilformamida, y los hidrocarburos halogenados, tales como cloruro de metileno, tetracloruro de carbono o clorofor-
mo.

Las reacciones según los procedimientos
5 (a) y (b) son llevadas a cabo en presencia de un agente ligador de ácido.
Pueden agregarse todos los ligadores de ácido inorgánicos y orgánicos
usualmente aplicables. A éstos pertenecen preferiblemente los carbona-
tos alcalinos, tales como por ejemplo los carbonatos de sodio, de potasio
y de sodio e hidrógeno, además las alquilaminas terciarias de bajo peso
10 molecular, las cicloalquilaminas o las arilalquilaminas, tales como por
ejemplo trietilamina, N,N-dimetil-bencilamina, dicitclohexilamina y
además piridina y diazabicyclooctano.

Las temperaturas de reacción en la realiza-
ción del procedimiento (a) pueden ser variadas dentro de márgenes amplios
15 Por lo general se trabaja entre 0 y 100°C, preferiblemente entre 10 y
80°C.

En la realización del procedimiento (a),
por 1 mol del compuesto de fórmula (II) se aplican preferiblemente 1 a 2
moles, para el caso de un producto dímérico, 0,5 moles de cloruro de car-
20 bamoilo de fórmula (III) y 1 a 2 moles del agente ligador de ácido. El
aislamiento de los compuestos de fórmula (I) procede en forma general-
mente usual y conocida.

En la realización del procedimiento (b)
las temperaturas de reacción pueden ser variadas dentro de márgenes
25 amplios. Por lo general se trabaja entre 0 y 100°C, preferiblemente entre

10 y 50°C.

En la realización del procedimiento (b) se aplican las sustancias de partida preferiblemente en cantidades molares. El aislamiento de los compuestos de fórmula (I) procede según métodos usuales.

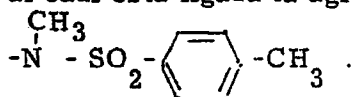
Son particularmente preferidas las sustancias activas de fórmula I según el invento en la cual representan

R ter-butilo,

R¹ imidazolilo o triazolilo eventualmente sustituidos por halógeno o alquilo de bajo peso molecular, así como metilo que esta substituido por imidazolilo o triazolilo eventualmente substituidos por halógeno o alquilo de bajo peso molecular,

R² metilo, y

R³ haloalquilo, metoxicarbonilo, fenilo eventualmente substituido por halógeno, haloalquilo o alquilo, así como el mismo resto al cual esta ligada la agrupación (S)_n-R³. y la agrupación



Como ejemplos de representantes particularmente eficaces de las sustancias activas según el invento, además de aquellas de los ejemplos de preparación y de los ejemplos de la Tabla I, sean nombrados los siguientes:

2,2-dimetil-1-(N-metil-N metilmercapto)-carbamoiloximino-1-(1,2,4-triazol-1-il)-propano

2,2-dimetil-1-(N-metil-metilmercapto)-carbamoiloximino-1-(pirazol-1-il)-propano

- 2,2-dime til -1-(N-metil-N fenilmercapto)-carbamoiloximino-1-(1,2,4-triazol-1-il)-propano
- 2,2 dime til-1-(N-metil-N-fenilme rcapto)-carbamoiloximino-1-(pirazol-1-il)-propano
- 5 2,2-dimetil-1-[N-me til-N-(4-cloro-3-trifluometil-fenilmercapto)]-carbamoiloxiimino-1-(1,2,4-triazol-1-il)-propano
- 2,2-dimetil-1-[N-me til-N-(4-cloro-3-trifluome til-fenilmercapto)]-carbamoiloximino-1-(pirazol-1-il)-propano
- 10 2,2-dimetil-1-(N-dimetil-N-etoxicarbonilmercapto)-carbamoiloximino-1-(1,2,4-triazol-1-il)-propano
- 2,2-dime til-1-(N-metil-N-etoxicarbonilmercapto)-carbamoiloximino-1-(pirazol-il)-propano
- 2,2-dime til-1-(N-metil N-fluodiclorometilmercapto)-carba moiloximino-1-(3-fluoro-1,2,4-triazol-il)-propano
- 15 N,N'-bis-[2,2-dime til-1 oximinocarbonil-1-(3-fluoro-1,2,4-triazol-1-il)-propano] tio-bis-metilamina
- 2,2-dime til-1-[N-metil-N(3-trifluome-tilfenilmercapto)]-carbamoiloxi-mino 1-(3-fluoro-1,2,4-triazol-1-il)-propano
- 2,2-dime til-1-[N-me til-N-(3-trifluometilfenilme rcapto)]-carba moiloxi-mino 1 (3-me til-1,2,4-triazol-1-il)-propano
- 20 2,2-dimetil-1-[N-me til-N-(3-trifluometilfenilmercapto)]-carbamoiloxi-mino-1 (3-metilmercapto-1,2,4-triazol-1-il)-propano
- 2-metil-1-(N-metil-N-metilmercapto)-carbamoiloximino-1-(1,2,4-triazol-1-il)-propano
- 25 2-metil-1-(N metil-N metilmercapto)-carba moiloximino-1-(pirazol-1-il)-propano

- 2-metil-1-[N-metil-N-(4-cloro-3-trifluometilfenilmercapto)]-
carbamoiloximino-1-(1,2,4-triazol-1-il)-propano
- 2-metil-1-[N-metil-N-(4-cloro-3-trifluometilfenilmercapto)]-
carbamoiloximino-1-pirazol-1-il)-propano
- 5 N,N'-bis-[2-metil-1-oximinocarbonil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-propano]-
tio-metilamina
- N,N'-bis-[2-metil-1-oximinocarbonil-1-pirazol-1-il)-propano]-
tio-bis-metilamina
- 1- [N-metil-N-(3-trifluometilfenilmercapto)]-carbamoiloximino-1-
10 (1,2,4-triazol-1-il)-etano
- 1- [N-metil-N-(3-trifluometilfenilmercapto)]-carbamoiloximino-1-
(pirazol-1-il)-etano
- 1- [N-metil-N-(4-metilfenilsulfonil-metilaminomer capto)]-carbamoi-
mino-1-(1,2,4-triazol-1-il)-etano
- 15 1- [N-metil-N-(4-metilfenilsulfonil-metilaminomer capto)]-carbamoi-
mino-1-(pirazol-1-il)-etano
- 1- [N-metil-N-(4-clorofenilmercapto)]-carbamoiloximino-1-(1,2,4-
triazol-1-il)-etano
- 1- [N-metil-N-(4-clorofenilmercapto)]-carbamoiloximino-1-(pirazol-
20 1-il)-etano
- 3,3-dimetil-1-[N-metil-N-(4-cloro-3-trifluometilfenilmercapto)]-
carbamoiloximino-1-(1,2,4-triazol-1-il)-butano
- 3,3-dimetil-1-[N-metil-N-metilmercapto]-carbamoiloximino-1-
(1,2,4-triazol-1-il)-butano
- 25 N,N'-bis-[3,3-dimetil-2-oximinocarbonil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-butan]-

ditio-bis-metilamina

N,N'-bis-[3-metil-2-oximinocarbonil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-butan]-
tio-bis-metilamina

5 3-metil-2-(N-metil-N-diclorofluometilmercapto)-carbamoiloximino-1-
(1,2,4-triazol-1-il)-butano

3-metil-2-(N-metil-N-trifluometilfenilmercapto)-carbamoiloximino-1-
(1,2,4-triazol-1-il)-butano

N,N'-bis-[3,3-dimetil-2-oximinocarbonil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-
pentan]-tio-bis-metilamina

10 N,N'-bis-[2-(1-metilciclohexil)-2-oximinocarbonil-1-(1,2,4-triazol-1-
il)-etan]-tio-bis-metilamina

N,N'-bis-[2-ciclohexil-2-oximinocarbonil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-etan]-
tio-bis-metilamina

15 N,N'-bis-[3-etil-2-oximinocarbonil-1-(1,2,4-triazol-1-il)pentan]-
tio-bis-metilamina

3,3-dimetil-2-[N-metil-N-(3-trifluometilfenilmercapto)-carbamoiloxi-
mino-1-(1,2,4-triazol-1-il)-pentano

2-ciclohexil-2-[N-metil-N-(4-clorofenilmercapto)-carbamoiloximino-
1-(1,2,4-triazol-1-il)-etano.

20

Como ya se ha mencionado varias veces,
las sustancias activas según el invento se distinguen por una excelente
eficacia insecticida, acaricida y nematodocida. Además tienen también
cierto efecto inhibidor de la metamorfosis de los ortrópodos, así como
un cierto efecto fungicida.

A una buena tolerabilidad por las plantas y a una favorable toxicidad para animales de sangre caliente, las sustancias activas se prestan para combatir parásitos animales, particularmente insectos, arácnidos y nematodos que ocurren en la agricultura, en la silvicultura, en el sector de la protección de provisiones y materiales, así como en el sector de la higiene. Son eficaces contra especies normalmente sensibles y resistentes, así como contra todos los estados o estados individuales de desarrollo.

A los parásitos arriba mencionados pertenecen:

- 10 Del orden de los isópodos, por ejemplo *Oniscos asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcelio scaber*.
- Del orden de diplópodos, por ejemplo *Blaniulus guttulatus*.
- Del orden de quilópodos, por ejemplo *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*
- 15 Del orden de Symphyla, por ejemplo *Scutigereilla immaculata*.
- Del orden de los tisanuros, por ejemplo *Lepisma saccharina*.
- Del orden de Collembola, por ejemplo *Onychiueros armatus*.
- Del orden de ortópteros, por ejemplo *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattela germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa spp.*, *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*.
- 20 Del orden de dermápteros, por ejemplo *Forficula auricularia*.
- Del orden de los isópteros, por ejemplo *Reticulitermes spp.*
- Del orden de Anoplura, por ejemplo *Phylloxera vastatrix*, *Pemphygus spp.*

Pediculus humanus corporis, *Haematopinus* spp. , *Linognathus* spp. ,

Del orden de Mallophaga, por ejemplo *Trichodectes* spp. , *Damalinea* spp.

Del orden de los tisanópteros, por ejemplo *Hercinothrips femoralis* ,

Thrips tabaci.

- 5 Del orden de los heterópteros, por ejemplo *Eurygaster* spp. , *Dysdercus intermedius* , *Piesma quadrata* , *Cimex lectularius* , *Rhodnius prolixus* , *Triatoma* spp.

Del orden de los homópteros, por ejemplo *Aleurodes brassicae* ,

Bemisia tabaci , *Trialeurodes vaporariorum* , *Aphis gossypii* , *Brevicoryne*

- 10 *brassicae* , *Cryptomyzus ribis* , *Doralis fabae* , *Doralis pomi* , *Eriosoma lanigerum* , *Hyalopterus arundinis* , *Macrosiphum avenae* , *Myzus* spp. .

Phorodon humuli , *Rhopalosiphum padi* , *Empoasca* spp. , *Euscelis*

bilobatus , *Nephotettix cincticeps* , *Lecanium corni* , *Saissetia oleae* ,

Laodelphax striatellus , *Nilaparvata lugens* , *Aonidiella aurantii* ,

- 15 *Aspidiotus hederae* , *Pseudococcus* spp. , *Psylla* spp.

Del orden de los lepidópteros, por ejemplo *Pectinophora gossypiella* .

Bupalus piniarius , *Cheimatobia brumata* , *Lithocolletis blancardella* ,

Hyponomeuta padella , *Plutella maculipennis* , *Malacosoma neustria* ,

Euproctis chrysorrhoea , *Lymantria* spp. , *Bucculatrix thurberiella* ,

- 20 *Phyllocnistis citrella* , *Agrotis* spp. , *Euxoa* spp. , *Feltia* spp. , *Farias insulana* , *Heliothis* spp. , *Laphygma exigua* , *Mamestra brassicae* , *Panolis flammea* , *Prodenia litura* , *Spodoptera* spp. , *Trichoplusia ni* , *Carpocapsa pomonella* , *Pieris* spp. , *Chilo* spp. , *Pyrausta nubilalis* , *Ephestia kuehniella* , *Galleria mellonella* , *Cacoecia podana* , *Capua*

reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanina, Tortrix viridana.

Del orden de los coleópteros, por ejemplo Anobium punctatum, Rhizophorthera dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus,

5

Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala.

Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis,

Anthonomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assisimilis, Hypero postica, Dermestes

10

spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp.,

Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psylloides,

Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp.,

Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica.

Del orden de los himenópteros, por ejemplo Diprion spp., Hoplocampa

15

spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.

Del orden de los dípteros, por ejemplo Aedes spp., Anopheles spp.,

Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp.,

Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra

spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus

20

spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus,

Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hypscyami, Ceratitis capitata,

Dacus oleae, Tipula paludosa.

Del orden de los sifonápteros, por ejemplo Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp.,

25

Del orden de los arácnidos, por ejemplo Scorpio maurus, Latrodectus mactans.

Del orden de los ácaros, por ejemplo *Acarus siro*, *Argas* spp. ,
Ornithodoros spp. , *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis* ,
Phyllocoptura pleivera, *Boophilus* spp. , *Rhipicephalus* spp. ,
Amblyomma spp. , *Hyalomma* spp. , *Ixodes* spp. , *Psoroptes* spp. ,
5 *Chorioptes* spp. , *Sarcoptes* spp. , *Tarsonemus* spp. , *Bryobia praetiosa* ,
Panonychus spp. , *Tetranychus* spp.

A los nematodos parasitarios de plantas pertenecen:

Pratylenchus spp. , *Radopholus similis*, *Ditylenchus dipsaci*. *Tylenchu-*
lus semipenetrans, *Heterodera* spp. , *Meloidogyne* spp. , *Aphelenchoides*
10 spp. , *Longidorus* spp. , *Xiphinema* spp. *Trichodorus* spp.

Las sustancias activas pueden ser elabo-
radas en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsio-
nes, polvos arrojables, suspensiones, polvos, preparados de espolvorear,
espumas, pastas, polvos solubles, granulados, aerosoles, concentrados
15 de suspensión-emulsión, polvos desinfectantes de semilla, sustancias
naturales y sintéticas impregnadas con sustancias activas, encapsula-
ciones finísimas en sustancias polímeras y en envolturas para semillas,
además, en formulaciones para dispositivos de fumigación, tales como
cartuchos, latas, espirales y similares de fumigación, así como for-
mulaciones de nebulización en frío y en caliente de volumen ultrabajo.
20

Estas formulaciones son producidas en
forma conocida, por ejemplo por mezclamiento de las sustancias acti-
vas con diluyentes, vale decir, disolventes líquidos, gases licuados pue-
tos bajo presión y/o vehículos sólidos, eventualmente con el empleo de

agentes tensioactivos, vale decir, emulsivos y/o agentes dispersantes y/o agentes espumantes. En el caso de la utilización del agua como diluyente, pueden emplearse por ejemplo también disolventes orgánicos como disolventes auxiliares.

5 Entran en consideración esencialmente, como disolventes líquidos; Hidrocarburos aromáticos, tales como xileno, tolueno, benceno o alquilnaftalenos, hidrocarburos aromáticos o alifáticos clorados, tales como clorobencenos, cloroetilenos o cloruro de metileno; hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano, o parafinas por ejemplo fracciones de aceite mineral, alcoholes tales como butanol
10 o glicol, así como sus éteres y ésteres, cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y sulfóxido de dimetilo, así como agua, como diluyentes o vehículos gaseosos licuados: líquidos que a la temperatura normal y a la presión normal son gaseosos,
15 por ejemplo gases impelentes de aerosoles, tales como hidrocarburos halogenados, así como butano, propano, nitrógeno y dióxido de carbono, como vehículos sólidos: minerales naturales molidos, tales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, attapulguita, montmorillonita o tierra de diatomeas, y minerales sintéticos molidos, tales como ácido silícico
20 altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos, como vehículos sólidos para granulados: piedras naturales quebradas y fraccionadas, tales como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita, dolomita, así como granulados sintéticos de harinas inorgánicas y orgánicas, así como granulados de

material orgánico, tales como aserrines, cáscaras de nueces de coco, mazorcas y tallos de tabaco, como agentes emulsionantes y/o espurantes: emulsivos no ionógenos y aniónicos, tales como ésteres de polioxietileno y ácidos grasos, éteres de polioxietileno y alcoholes grasos, por ejemplo éteres alquilarilpoliglicólicos, sulfonatos de alquilo, sulfatos de alquilo, sulfonato de arilo, así como hidrolizados de proteínas, como agentes dispersantes: por ejemplo lignina, lejías de desecho de sulfito y metilcelulosa.

En las formulaciones pueden emplearse agentes adherentes tales como carboximetilcelulosa, polímeros pulverulentos, granulares o en forma de látices naturales y sintéticos, tales como goma arábica, alcohol polivinílico, acetato de polivinilo.

Pueden emplearse colorantes, tales como pigmentos inorgánicos, por ejemplo óxido de hierro, óxido de titanio, azul de ferrocianuro, y colorantes orgánicos, tales como alizarina, colorantes azóicos de ftalocianina metálica, y micronutrientes, tales como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y zinc.

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

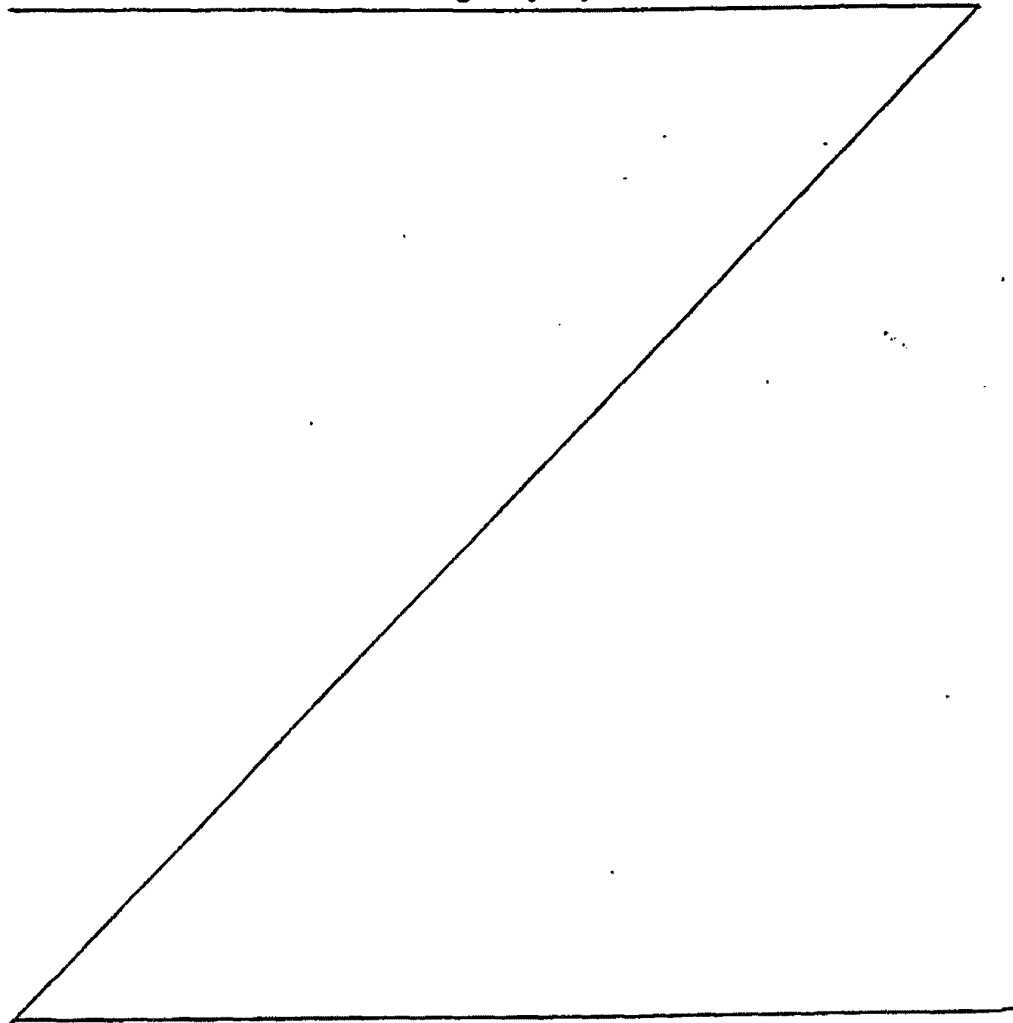
La aplicación de las sustancias activas según el invento se efectúa en la forma de sus formulaciones comerciales y/o de las formas de aplicación preparadas de estas formulaciones.

El contenido de substancia activa de las formas de aplicación preparadas a partir de las formulaciones comerciales puede variar dentro de márgenes amplios. La concentración de substancia activa de las formas de aplicación puede ser de 0,0000001 hasta 100% en peso de substancia activa, preferiblemente entre 0,01 y 10 % en peso.

5

La aplicación es efectuada de la manera usual, adaptada a las formas de aplicación.

Sigue ejemplo A en la página siguiente



Ejemplo A

Ensayo con *Tetranychus* (resistente)

Disolvente: 3 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

5

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

10

Con la preparación de sustancia activa, unas plantas de habichuelas (*Phaseolus vulgaris*) fuertemente atacadas por todos los estados de desarrollo del ácaro hilador común o ácaro hilador de habichuelas (*Tetranychus urticae*), son rociadas hasta su grado de mojadura de formación de gotas.

15

Al cabo de los tiempos indicados, la destrucción es determinada en %, significando 100% que fueron matados todos los ácaros hiladores; 0% significa que no fueron matados ningunos ácaros.

Las sustancias activas, las concentraciones de las sustancias activas, los tiempos de evaluación y los resultados constan en la siguiente tabla:

20

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

5

Substancia activa	Concentración Grado de destrucción de la subs. ac- en % al cabo de 2 días tiva en %	
$\text{C}_3\text{H}_7-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N-O CO-NH-CH}_3 \\ \searrow \text{CN} \end{array}$ <p>(conocido)</p>	0,1	0
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N-O-CO-NH-CH}_3 \\ \searrow \text{CN} \end{array}$ <p>(conocido)</p>	0,1	0
$\text{HO-CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N-O-CO-NH-CH}_3 \\ \searrow \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>(conocido)</p>	0,1	0
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N-O-CO-N-S-CO-OCH}_3 \\ \searrow \text{N} \\ \\ \text{N} \end{array}$ <p style="text-align: center;">(21)</p>	0,1	100
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N-O-CO-N-S-CO-OCH}_3 \\ \searrow \text{N} \\ \\ \text{N} \end{array}$ <p style="text-align: center;">(16)</p>	0,1	99
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N-O-CO-N-S-CCl}_3 \\ \searrow \text{N} \\ \\ \text{N} \end{array}$ <p style="text-align: center;">(12)</p>	0,1	85

Tabla A (Continuación)

5

(Acaros nocivos para plantas)			
Ensayo con Tetranychus			
Substancia activa		Concentración	Grado de destrucción
		de la subs. ac-	en % al cabo de 2 días
		tiva en %	en %
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{CO}-\text{N}-\text{SCCl}_2\text{F} \\ \\ \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \text{(7)} \end{array} $	0,1	98	
$ \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{CO}-\text{N}-\text{S} \\ \\ \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \text{(20)} \end{array} \right]_2 $	0,1	80	
$ \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{CO}-\text{N}-\text{S}_2 \\ \\ \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \text{(15)} \end{array} \right]_2 $	0,1	100	

Ejemplo B

Ensayo con larvas de *Phaedon*

Disolvente: 3 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante: 1 parte en peso de éter alquílarilpoliglicólico.

5

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

10

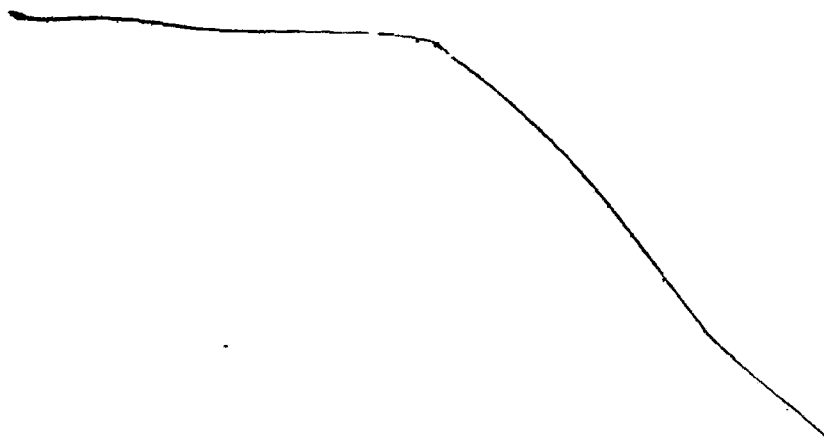
La preparación de sustancia activa es rociada sobre hojas de col (*Brassica oleracea*) hasta su mojadura al grado de formación de gotas y sobre estas hojas se colocan larvas de la crisomela del rábano picante (*Phaedon Cochleariae*).

15

Al cabo de los tiempos indicados, se determina la destrucción en %, significando 100% que fueron matadas todas las larvas de crisomela, mientras que 0% significa que no fue matada ninguna larva de crisomela.

20

Las sustancias activas, sus concentraciones, los tiempos de evaluación y los resultados constan en la siguiente tabla:



T A B L A B

(Insectos nocivos para plantas)
 Ensayo con larvas de Phaedon

5



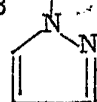

Substancia activa	Concentración de la subs. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 3 días
$\text{C}_3\text{H}_7-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N-O-CO-NH-CH}_3 \\ \diagdown \text{CN} \end{array}$ (conocido)	0,1 0,01	100 0
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N-O-CO-NH-CH}_3 \\ \diagdown \text{CN} \end{array}$ (conocido)	0,1 0,01	100 0
$\text{HO-CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N-O-CO-NH-CH}_3 \\ \diagdown \text{H} \end{array} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ (conocido)	0,1 0,01	80 0
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N-O-CO-N-S-CO-OCH}_3 \\ \\ \text{N} \end{array}$  (21)	0,1 0,01	100 100
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N-O-CO-N-S-CO-OCH}_3 \\ \\ \text{N} \end{array}$  (16)	0,1 0,01	100 100
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N O-CO-N-S-CCl}_3 \\ \\ \text{N} \end{array}$  (1)	0,1 0,01	100 100
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N O CO-N-S-CCl}_3 \\ \\ \text{N} \end{array}$  (5)	0,1 0,01	100 90

Tabla B (Continuación)

(Insectos nocivos para plantas)

Ensayo con larvas de Phaedon

Substancia activa	Concentración Grado de destrucción de la subs. ac- en % al cabo de 3 días tiva en %	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{CO}-\text{N}-\text{SCCl}_3 \\ \\ \text{N} \\ // \quad \backslash \\ \text{N} \quad \text{N} \end{array}$ <p>(12)</p>	0,1 0,01	100 90
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{CO}-\text{N}-\text{SCCl}_3 \\ \\ \text{N} \\ // \quad \backslash \\ \text{N} \quad \text{N} \quad \text{Cl} \end{array}$ <p>(13)</p>	0,1 0,01	100 100
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{CO}-\text{N}-\text{SCCl}_2\text{F} \\ \\ \text{N} \\ // \quad \backslash \\ \text{N} \quad \text{N} \end{array}$ <p>(7)</p>	0,1 0,01	100 100
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{CO}-\text{N}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CF}_3 \\ \\ \text{N} \\ // \quad \backslash \\ \text{N} \quad \text{N} \end{array}$ <p>(8)</p>	0,1 0,01	100 100
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{CO}-\text{N}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CF}_3 \\ \\ \text{N} \\ // \quad \backslash \\ \text{N} \quad \text{N} \end{array}$ <p>(17)</p>	0,1 0,01	100 100

5

Tabla B (Continuación)
 (Insectos nocivos para plantas)
 Ensayo con larvas de Phaedon

5

Substancia activa	Concentración Grado de destrucción de la subs. ac- en % al cabo de 3 días tiva en %	
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{CO}-\overset{ }{\text{N}}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \right] \text{S} \quad (6) \quad 2$	0,1 0,01	100 100
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{CO}-\overset{ }{\text{N}}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \right] \text{S} \quad (20) \quad 2$	0,1 0,01	100 100
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{CO}-\overset{ }{\text{N}}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array} \right] \text{S} \quad (14) \quad 2$	0,1 0,01	100 100
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{CO}-\overset{ }{\text{N}}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array} \right] \text{S} \quad (15) \quad 2$	0,1 0,01	100 100

Ejemplo C

Ensayo de concentración límite/efecto sistémico por vía de las raíces

Insecto de ensayo: *Phaedon cochleariae*

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

5 Emulgente: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

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

10

La preparación de sustancia activa es mezclada íntimamente con el suelo, siendo prácticamente sin importancia la concentración de la sustancia activa en la preparación, es decisiva solamente la cantidad en peso de sustancia activa por unidad de volúmen de suelo, que se indica en ppm (= mg/l). Se carga la tierra tratada en macetas y en éstas se planta col (repollo) (*Brassica oleracea*). Así la sustancia activa puede ser absorbida por las raíces de las plantas del suelo y puede ser transportada a las hojas.

15

Para la comprobación del efecto sistémico por vía de las raíces, al cabo de 7 días se colocan los animales de ensayo arriba mencionados exclusivamente sobre las hojas. Al cabo de otros 2 días se procede a la evaluación, contándose o estimándose el número de animales muertos. De la cantidad destruída se deduce el efecto sistémico por vía de las raíces de la sustancia activa. El mismo es de un 100 % si estan destruídos todos los animales de ensayo, y de un 0 % si sigue viviendo exactamente igual número de insectos de ensayo que en las plantas testigos que crecen en tierra no tratada.

20

25

Las sustancias activas, las cantidades

de aplicación y los resultados constan en la siguiente tabla:

T A B L A C

Efecto sistémico por vía de las raíces
Larvas de *Phaedon cochleariae*

5

Substancia activa	Grado de destrucción en % a una concentración de la subs. activa en ppm 20 ppm.
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HO-CH}_2\text{-C-C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N-O-CO-NHCH}_3 \\ \searrow \text{H} \end{array} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $ <p>(conocido)</p>	0 %
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_3\text{C-C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N-O-CO-N-S} \\ \searrow \text{N} \end{array} \\ \\ \text{N} \quad \text{N} \end{array} $ <p>(12)</p>	100 %
$ \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_3\text{C-C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N-O-CO-N-S} \\ \searrow \text{N} \end{array} \\ \\ \text{N} \quad \text{N} \end{array} \right]_2 $ <p>(14)</p>	100 %
$ \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_3\text{C-C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N-O-CO-N-S} \\ \searrow \text{N} \end{array} \\ \\ \text{N} \quad \text{N} \end{array} \right]_2 $ <p>(15)</p>	100 %

Tabla C (Continuación)

Efecto sistémico por vía de las raíces
Larvas de *Phaedon cochleariae*

5

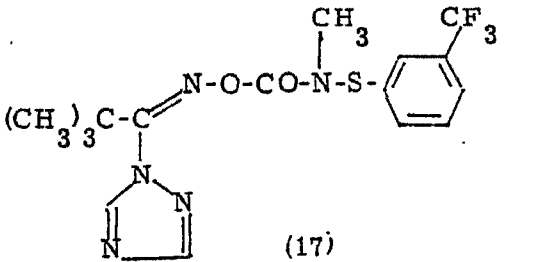
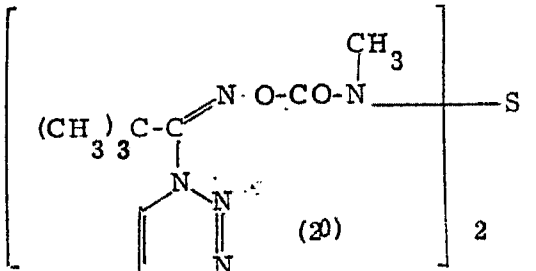
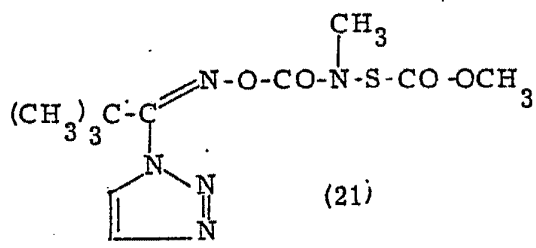
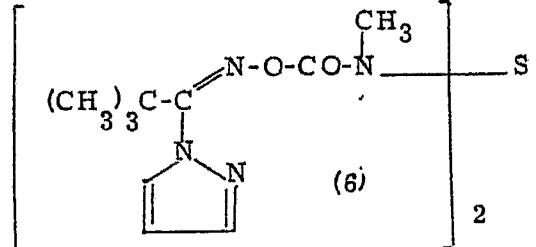
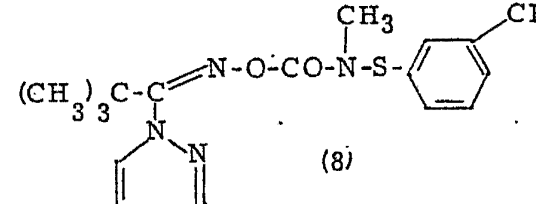
Substancia activa	Grado de destrucción en % a una concentración de la subs. activa en ppm 20 ppm.
 <p>(17)</p>	100 %
 <p>(20)</p>	100 %
 <p>(21)</p>	100 %
 <p>(6)</p>	100 %
 <p>(8)</p>	100 %

Tabla C (Continuación)
 Efecto sistémico por vía de las raíces
Larvas de Phaedon cochleariae

5

Substancia activa	Grado de destrucción en % a una concentración de la subs. activa en ppm. 20 ppm
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{CO}-\text{N}-\text{S}-\text{CO}-\text{OCH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad / \\ \text{N} \end{array} $ <p>(16)</p>	100 %
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{CO}-\text{N}-\text{SCCl}_2\text{F} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad / \\ \text{N} \end{array} $ <p>(26)</p>	100 %
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{CO}-\text{N}-\text{SCCl}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad / \\ \text{N} \end{array} $ <p>(27)</p>	100 %
$ \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{CO}-\text{N}-\text{S} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad / \\ \text{N} \end{array} \right]_2 $ <p>(28)</p>	100 %

Tabla C (Continuación)

Efecto sistémico por vía de las raíces

Larvas de *Phaedon cochleariae*

5

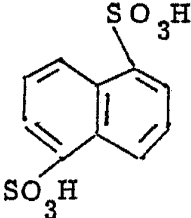
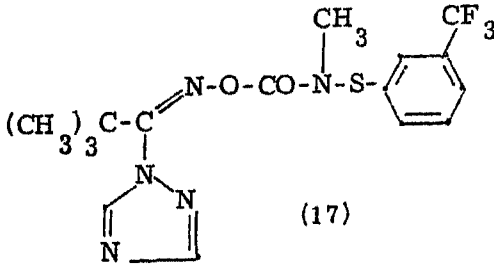
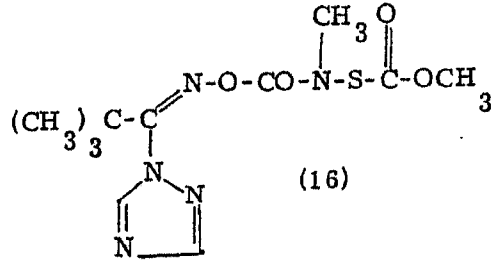
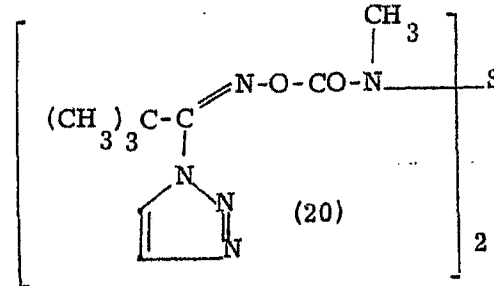
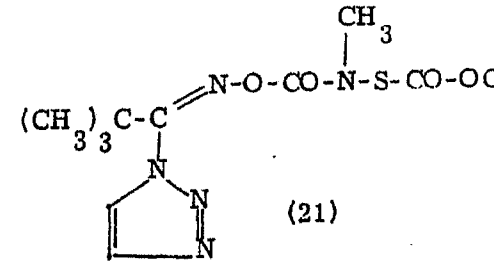
Substancia activa	Grado de destrucción en % a una concentración de la subs. activa en ppm. 20 ppm.
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{CO}-\text{N}-\text{S} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{N} \end{array} $ <p>(2)</p>	100 %
	
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{CO}-\text{N}-\text{S}-\text{CO}-\text{OCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{N} \end{array} $ <p>(29)</p>	100 %
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{CO}-\text{N}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CF}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{N} \end{array} $ <p>(30)</p>	100 %
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{CO}-\text{N}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{N} \end{array} $ <p>(3)</p>	100 %

Tabla D (Continuación)

Efecto sistémico por vía de las raíces

Myzus persicae

5

Substancia activa	Grado de destrucción en % a una concentración de la subs. activa en ppm
 <p>(17)</p>	100 %
 <p>(16)</p>	100 %
 <p>(20)</p>	100 %
 <p>(21)</p>	100 %

Ejemplo D

Ensayo de concentración límite/efecto sistémico por vía de las raíces

Insecto de ensayo: *Myzus persicae*

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

5 Emulsionante: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

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

10

La preparación de sustancia activa es mezclada íntimamente con el suelo, siendo prácticamente sin importancia la concentración de la sustancia activa en la preparación; es decisiva solamente la cantidad en peso de sustancia activa por unidad de volumen de suelo, que se indica en ppm (= mg/l). Se carga la tierra tratada en macetas y en éstas se planta col (repollo) (*Brassica oleracea*). Así la sustancia activa puede ser absorbida por las raíces de las plantas del suelo y puede ser transportada a las hojas.

15

Para la comprobación del efecto sistémico por vía de las raíces al cabo de 7 días se colocan los animales de ensayo arriba mencionados exclusivamente sobre las hojas. Al cabo de otros 2 días se procede a la evaluación, contándose o estimándose el número de animales muertos. De la cantidad destruída se deduce el efecto sistémico por vía de las raíces de la sustancia activa. El mismo es de un 100% si están destruídos todos los animales de ensayo, y de un 0 % si sigue viviendo exactamente igual número de insectos de ensayo que en las plantas testigos que crecen en tierra no tratada.

20

25

Las sustancias activas, las cantidades de aplicación y los resultados constan en la siguiente tabla:

T A B L A D.

Efecto sistémico por vía de las raíces

Myzus persicae

5

Substancia activa	Grado de destrucción en % a una concentración de la subs. activa en ppm 20 ppm
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{CO}-\text{NHCH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{H} \end{array}$	0 %
(conocido)	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{CO}-\text{N}-\text{SCCl}_3 \\ \\ \text{N} \end{array}$ <p>(12)</p>	100 %
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{CO}-\text{N}-\text{S} \\ \\ \text{N} \end{array} \right]_2$ <p>(14)</p>	100 %
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{CO}-\text{N}-\text{S}_2 \\ \\ \text{N} \end{array} \right]_2$ <p>(15)</p>	100 %

Tabla D (Continuación)
 Efecto sistémico por vía de las raíces
 Myzus persicae

5

Substancia activa	Grado de destrucción en % a una concentración de la subs. activa en ppm 20 ppm
<p>(1)</p>	100 %
<p>(6)</p>	100 %
<p>(7)</p>	100 %
<p>(8)</p>	100 %

Tabla D(Continuación)
 Efecto sistémico por vía de las raíces
Myzus persicae

5

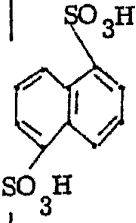
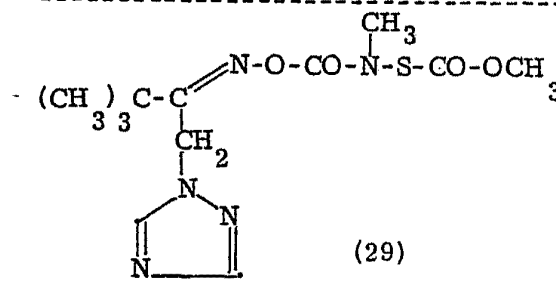
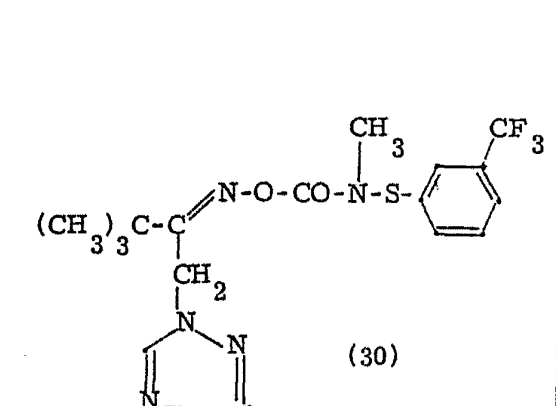
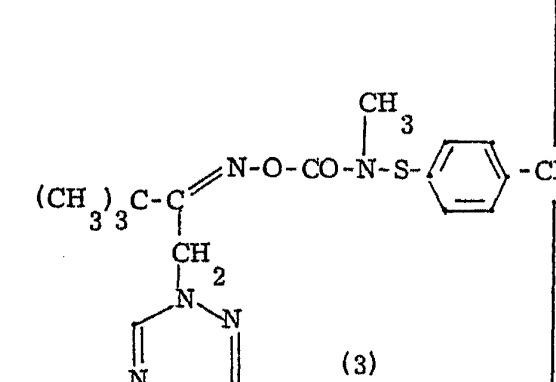
Substancia activa	Grado de destrucción en % a una concentración de la subs. activa en 20 ppm
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{CO}-\text{N}-\text{SCCl}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} $ <p>(27)</p>	100 %
$ \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{CO}-\text{N}-\text{S} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \right]_2 $ <p>(28)</p>	100 %
$ \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{CO}-\text{N}-\text{S} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \right]_2 $ <p>(2)</p>	100 %
	

Tabla D (Continuación)
 Efecto sistémico por vía de las raíces
 Myzus persicae

5

Substancia activa	Grado de destrucción en % a una concentración de la subs. activa en ppm
 <p>(29)</p>	100 %
 <p>(30)</p>	100 %
 <p>(3)</p>	100 %

Ejemplo E

Ensayo de concentración límite/insectos habitantes en el suelo

Insecto de ensayo: Larvas de *Phorbia antiqua* en el suelo

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

5 Emulgente: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

10 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 de emulgente y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

15 Se mezcla la preparación de substancia activa íntimamente con tierra. En ésto, la concentración de la substancia activa en la preparación no tiene prácticamente ninguna importancia decisiva es tan solo la cantidad en peso de la substancia activa por unidad de volúmen de la tierra, cuya cantidad se indica en ppm (=mg/litro). Se introduce la tierra en macetas y se dejan éstas en reposo a la temperatura ambiente.

20 Al cabo de 24 horas, se introducen los animales de ensayo en la tierra tratada y, al cabo de otros 2 a 7 días, se determina en % el grado de efecto de la substancia activa, contándose los insectos de ensayo muertos y vivos. El grado de efecto es de un 100%, si todos los insectos de ensayo fueron matados, y es de un 0%, si sigue viviendo todavía un número de insectos de ensayo exactamente igual que en la tierra testigo no tratada.

25 Las substancias activas, sus cantidades de aplicación y los resultados constan en la siguiente tabla:

T A B L A E

Insecticidas activos en el suelo

Larvas de Phorbía antiqua en el suelo

5

Substancia activa	Grado de destrucción en % a una concentración de la subs. activa en ppm 20 ppm
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{CO}-\text{NHCH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{H} \end{array} $ <p>(conocido)</p>	0 %
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{CO}-\text{N}-\text{SCCl}_3 \\ \\ \text{N} \quad \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \quad \text{Cl} \end{array} $ <p>(13)</p>	100 %
$ \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{CO}-\text{N}-\text{S} \\ \\ \text{N} \quad \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \quad \text{N} \end{array} \right]_2 $ <p>(14)</p>	100 %
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{CO}-\text{N}-\text{S}-\text{CO}-\text{OCH}_3 \\ \\ \text{N} \quad \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \quad \text{N} \end{array} $ <p>(16)</p>	100 %

Tabla E (Continuación)

Insecticidas activos en el suelo

Larvas de *Phorbia antiqua* en el suelo

5

Substancia activa	Grado de destrucción en % a una concentración de la subs. activa en ppm 20 ppm
<p>(21)</p>	<p>100 %</p>
<p>(5)</p>	<p>100 %</p>

Ejemplo F

Ensayo de concentración límite

Nematodo de ensayo: *Meloidogyne incognita*

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

5 Emulgente: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

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

10

La preparación de sustancia activa es mezclada íntimamente con tierra fuertemente infestada con los nematodos de ensayo. En ésto, la concentración de la sustancia activa en la preparación no tiene prácticamente ninguna importancia, decisiva es tan solo la cantidad de sustancia activa por unidad de volúmen 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 inver-

15

náculo de 27°C. 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 sustancia activa. El grado de efecto es de un 200 %, si es totalmente evitado el ataque, mientras que es de un 0%, si el ataque es exactamente igual a aquel de las plantas testigos en tierra no tratada, pero infestada de igual modo.

20

25

Las sustancias activas, las cantidades de aplicación y los resultados, constan en la siguiente tabla:

T A B L A F
Nematocidas

(*Meloidogyne incognita*)

5

Substancia activa	Grado de destrucción en % a una concentración de la subs. activa en ppm 20 ppm
$\text{HO-CH}_2\text{-C}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \\ / \backslash \\ \text{N-O} \text{ CO-NHCH}_3 \\ \text{CH}_3 \text{ H} \end{matrix}$ <p>(conocido)</p>	0 %
$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N-O-CO-N-S} \\ \text{C-C} \\ / \backslash \\ \text{N} \text{ N} \\ \text{N} \end{matrix}$ <p>(12)</p>	100 %
$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N-O-CO-N-S} \\ \text{C-C} \\ / \backslash \\ \text{N} \text{ N} \\ \text{N} \text{ Cl} \end{matrix}$ <p>(13)</p>	100 %
$\left[\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N-O-CO-N-S} \\ \text{C-C} \\ / \backslash \\ \text{N} \text{ N} \\ \text{N} \end{matrix} \right]_2$ <p>(14)</p>	100 %

Tabla F (Continuación)
 Nematodocidas
 (Meloidogyne incognita)

5

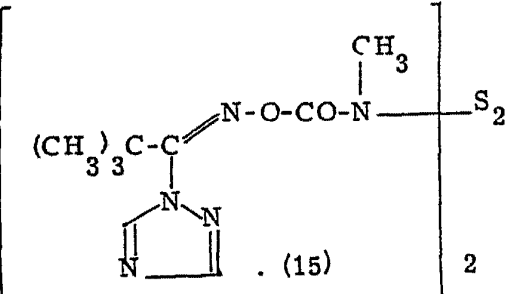
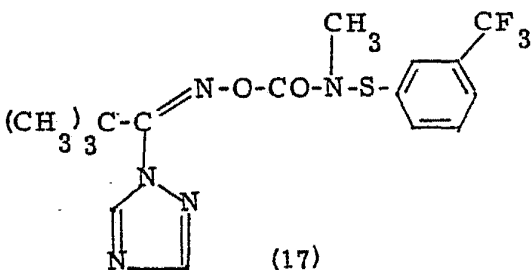
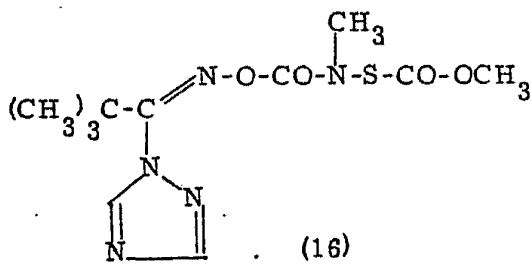
Substancia activa	Grado de destrucción en % a una concentración de la subs. activa en ppm 20 ppm
 <p>(15)</p>	<p>100 %</p>
 <p>(17)</p>	<p>100 %</p>
 <p>(16)</p>	<p>100 %</p>

Tabla F (Continuación)

Nematodidas
(*Meloidogyne incognita*)

5

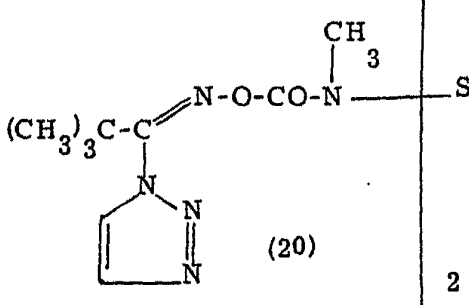
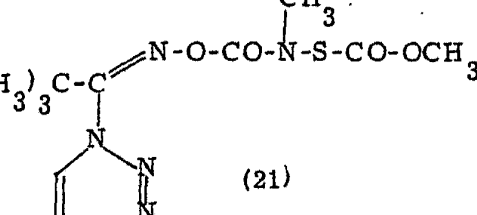
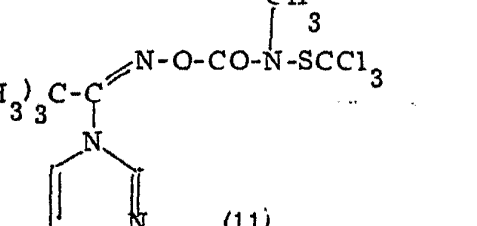
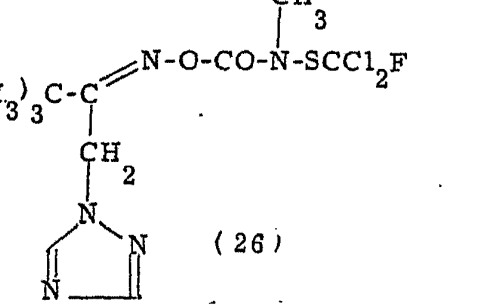
Substancia activa	Grado de destrucción en % a una concentración de la subs. activa en ppm 20 ppm
 <p>(20)</p>	100 %
 <p>(21)</p>	100 %
 <p>(11)</p>	100 %
 <p>(26)</p>	100 %

Tabla F (Continuación)
Nematocidas
(Meloidogyne incognita)

5

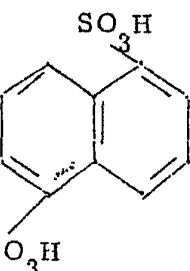
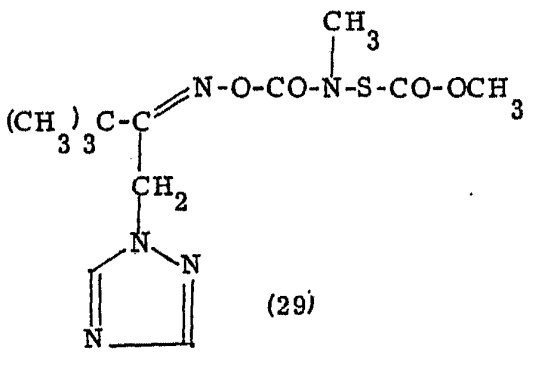
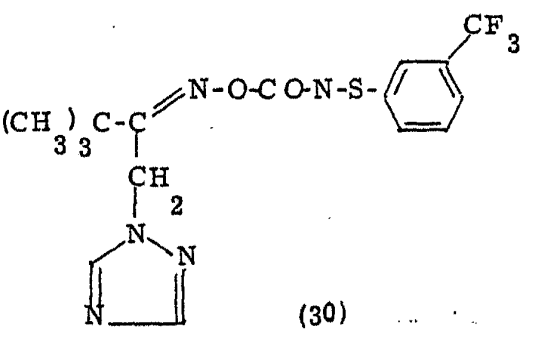
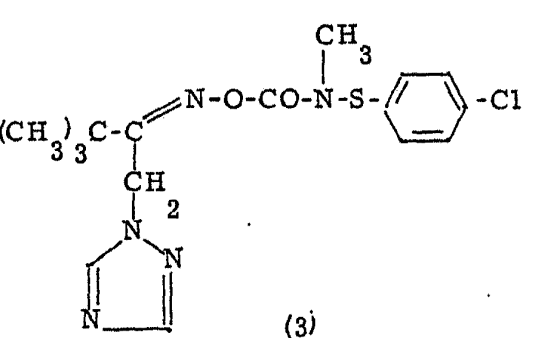
Substancia activa,	Grado de destrucción en % a una concentración de la subs. activa en ppm 20 ppm
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{N-O-CO-N-SCCl}_3 \\ \diagup \\ \text{C-C} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \end{array} $ <p>(27)</p>	100 %
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N-O-CO-N} \\ \diagup \\ \text{C-C} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \end{array} $ <p>(28)</p>	100 %
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N-O-CO-N} \\ \diagup \\ \text{C-C} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \end{array} $ <p>(2)</p>	100 %
	

Tabla F (Continuación)

Nematodocidas

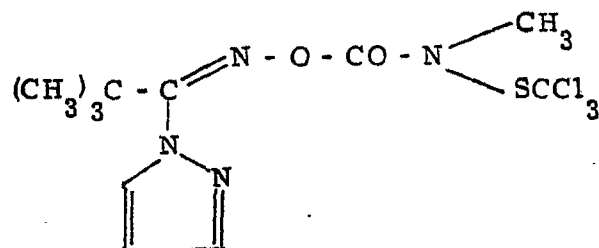
(*Meloidogyne incognita*)

5

Substancia activa	Grado de destrucción en % a una concentración de la subs. activa en ppm 20 ppm
 <p>(29)</p>	100 %
 <p>(30)</p>	100 %
 <p>(3)</p>	100 %

Ejemplos de Preparación

Ejemplo 1

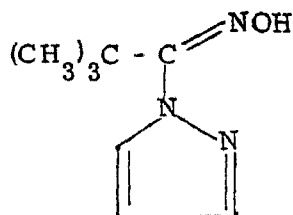


(Procedimiento a)

5 Se parte de 8,35 g (0,05 moles) de 2,2-dimetil-1-oximino-1-(pirazol-1-il)-propano y 11,3 g (0,05 moles) de fluoruro del ácido N-metil-N-triclorometilulfenil-carbámico en 100 ml de dioxano anhidro y se introducen bajo agitación a la temperatura de 20 a 30°C gota a gota 5,05 g (0,05 moles) de trietilamina. Al cabo de 3 horas

10 en reposo a la temperatura ambiente la mezcla de reacción es vertida en agua helada y el precipitado formado es recogido por succión. Después de la recristalización en éter de petróleo se obtienen 12,5 g (67 % de la teoría) de 2,2-dimetil-1-(N-metil-N-triclorometil-mercapto)-carbamoyloximino-1-(pirazol-1-il)-propano de punto de fusión 99-100°C.

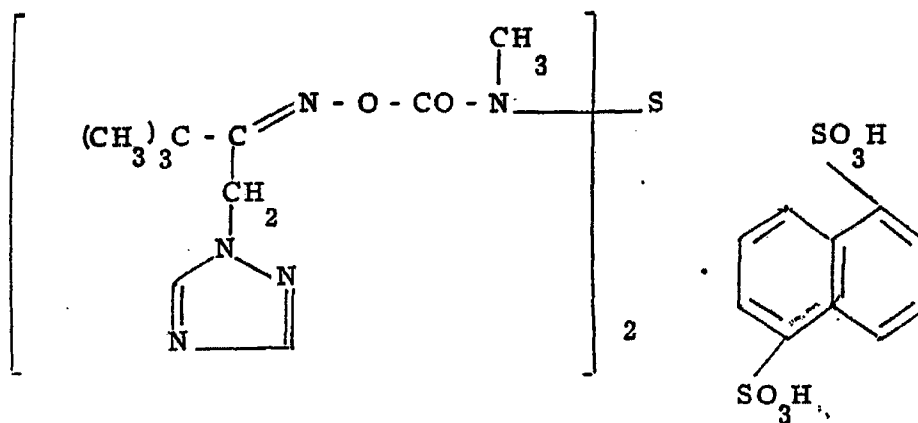
15 Preparación del producto de partida.



75 g (1,1 mol) de pirazol y 101 g (1 mol) de trietilamina son disueltos en 500 ml de tetrahidrofurano absoluto y la solución es enfriada hasta 0°C. En la misma se instilan 135,5 g (1 mol) de cloruro del ácido pivalinhidroxiámico en 100 ml de tetrahidrofurano absoluto. Subsiguientemente se agita todavía durante 12 horas mas a aproximadamente 20°C. La sal precipitada es separada por filtración, el filtrado es concentrado por destilación del disolvente en vacío y el residuo es destilado también. Se obtienen 88,5 g (53 % de la teoría) de 2,2-dimetil-1-oximino-1-(pirazol-1-il)-propano de punto de ebullición P.e. $0,12 = 82-85^{\circ}\text{C}$ y de punto de fusión P.f. = $68-71^{\circ}\text{C}$.

Ejemplo 2

15



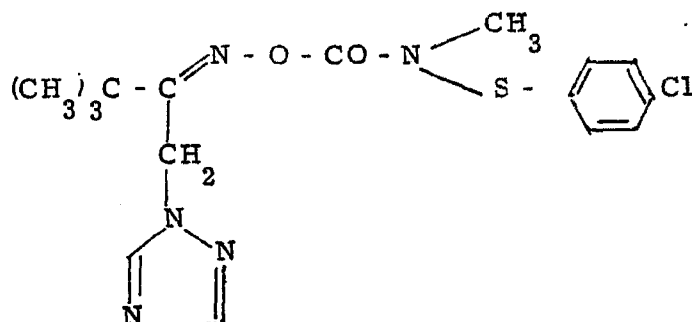
(Procedimiento a)

91 g (0,05 moles) de 3,3-dimetil-2-oximino-1-(1,2,4-triazol-1-il)-butano y 4,6 g (0,025 moles) de N,N'-bis-(fluorocarbonyl)-tio-bis-metilamina son mezclados en 70 ml de dioxano anhidro y bajo agitación a la temperatura de 20 a 30°C, gota a gota con 5,05 g (0,05 moles) de trietilamina. Al cabo de 12 horas de reposo a la temperatura ambiente, la mezcla de reacción es vertida sobre agua

20

helada y es extraída varias veces con cloruro de metileno. Las fases reunidas de cloruro de metileno son deshidratadas con sulfato de sodio y son concentradas por destilación en vacío del disolvente. El residuo aceitoso es recogido en acetona y es mezclado con ácido naftaleno-1,5-disulfónico en exceso. El precipitado cristalino formado es recogido por succión y lavado con acetona. Se obtienen 6,3 g (32 % de la teoría) de ácido N,N'-bis-[3,3-dimetil-2-oximinocarbonil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-butan]-tio-bis-metil-amino-naftaleno-1,5-disulfónico de punto de fusión 173°C (descomposición).

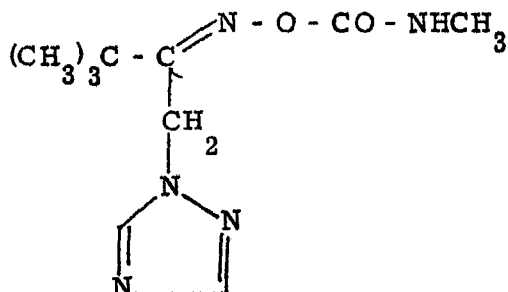
Ejemplo 3



8,9 (0,037 moles) de 3,3-dimetil-2-metilcarbamoiloximino-1-(1,2,4-triazol-1-il)-butano y 3 g de piridina son disueltos en 100 ml de benceno anhidro y la solución es mezclada a una temperatura de 20 a 30°C bajo agitación con 10 g (0,055 moles) de cloruro de p-clorofenil-sulfenilo. Se agita todavía durante 16 horas mas a la temperatura ambiente. La fase bencénica es lavada con agua y con una solución de carbonato de sodio e hidrógeno, deshidratada con sulfato de sodio y concentrada. El residuo cristalino es recrystalizado en benceno/ciclohexano. Se obtienen 6,5 g (46,5 % de la teoría) de

3,3-dimetil-1-[N-metil-N-(4-clorofenilmercapto)]-carbamoyloximino-1-(1,2,4-triazol-1-il)-butano de punto de fusión 138-140°C.

Preparación del producto de partida



5

18,2 g (0,1 mol) de 3,3-dimetil-2-metil-

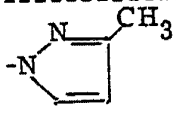

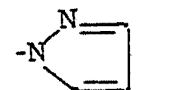
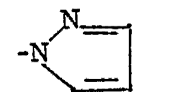
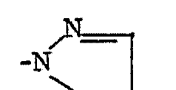
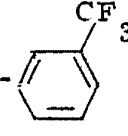
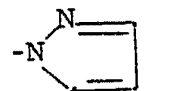
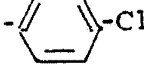
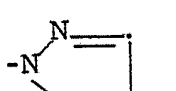
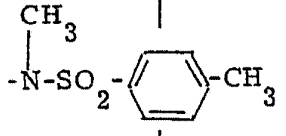
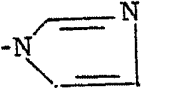
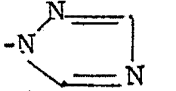
carbamoyloximino-1-(1,2,4-triazol-1-il)-butano son disueltos en 100 ml de cloruro de metileno y la solución es mezclada bajo agitación con 11,4 g (0,2 moles) de isocianato de metilo. Se deja en reposo durante la noche a la temperatura ambiente y se eliminan los componentes volátiles por destilación en vacío. Por frotamiento con éter de petróleo se lleva el residuo aceitoso a la cristalización. Después de la recristalización en éster acético/éter de petróleo se obtienen 19,2 g (80% de la teoría) de 3,3-dimetil-2-metilcarbamoyloximino-1-(1,2,4-triazol-1-il)-butano de punto de fusión 94-96°C.

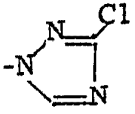
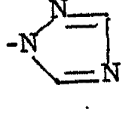
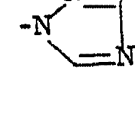
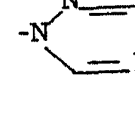
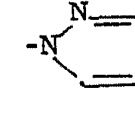
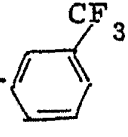
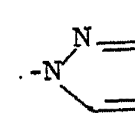
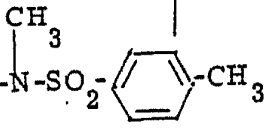
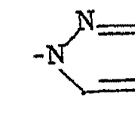
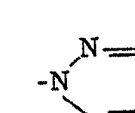
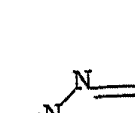

15

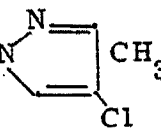
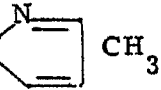
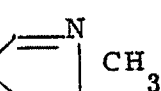
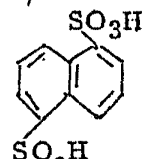
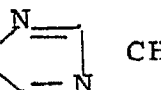


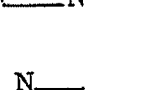
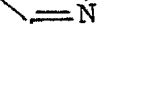
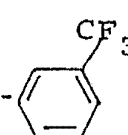
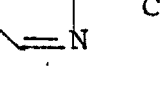
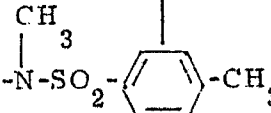
Análogamente se obtienen los siguientes

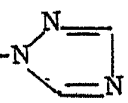
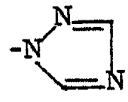
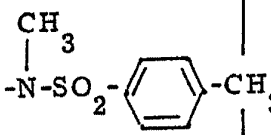
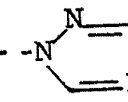
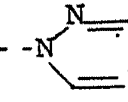
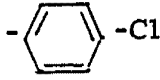
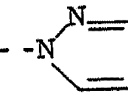
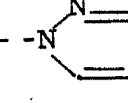
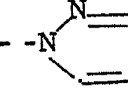
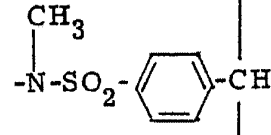
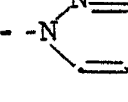

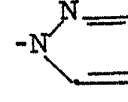

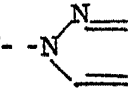
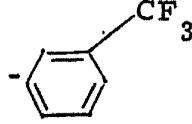
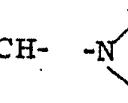
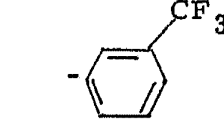
compuestos detallados en la siguiente Tabla 1.

TABLA 1

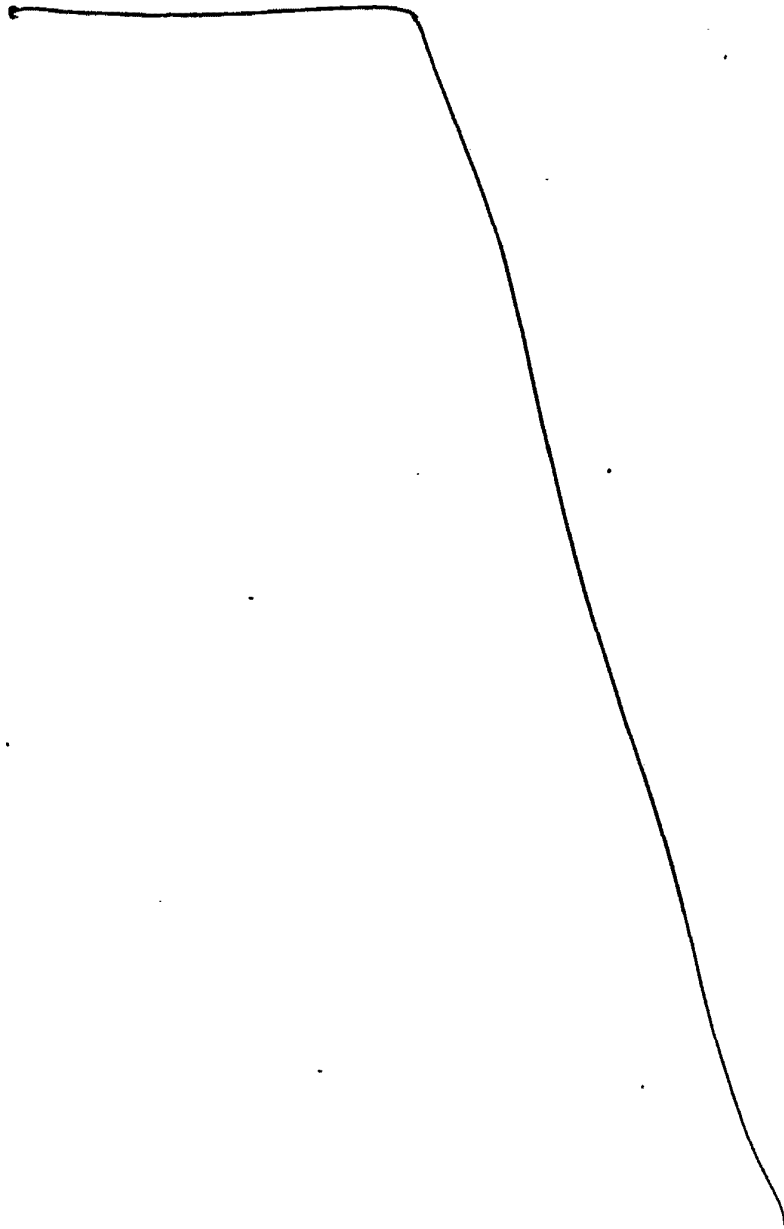
		$R - C \begin{array}{l} \diagup N - O - CO - N \begin{array}{l} \diagup R^2 \\ \diagdown (S)_n - R^3 \end{array} \\ \\ R^1 \end{array}$				
Ejem- plo No.	R	R ¹	R ²	n	R ³	punto de fusión (°C), o índice de refracción
4	(CH ₃) ₃ C-		CH ₃	1	-CCl ₃	102-104
5	(CH ₃) ₃ C-		CH ₃	1	-CCl ₃	96-97
6	(CH ₃) ₃ C		CH ₃	1	dímero	105-110
7	(CH ₃) ₃ C-		CH ₃	1	-CCl ₂ F	86-88
8	(CH ₃) ₃ C-		CH ₃	1		n _D ²² 1,517
9	(CH ₃) ₃ C-		CH ₃	1		Aceite muy viscoso
10	(CH ₃) ₃ C-		CH ₃	1		Aceite muy viscoso
11	(CH ₃) ₃ C-		CH ₃	1	-CCl ₃	83-86
12	(CH ₃) ₃ C-		CH ₃	1	-CCl ₃	115-116

Ejem- plo No. R	R ¹	R ²	n	R ³	punto de fusión (°C), ó índice de refracción	
13	(CH ₃) ₃ C-		CH ₃	1	-CCl ₃	90-91
14	(CH ₃) ₃ C-		CH ₃	1	dímero	204-205
15	(CH ₃) ₃ C-		CH ₃	2	dímero	Aceite muy viscoso
16	(CH ₃) ₃ C-		CH ₃	1	-CO-OCH ₃	98-100
17	(CH ₃) ₃ C-		CH ₃	1		99-100
18	(CH ₃) ₃ C-		CH ₃	1		123-128
19	(CH ₃) ₃ C-		CH ₃	1	-CCl ₂ F	91-12
20	(CH ₃) ₃ C-		CH ₃	1	dímero	170-172
21	(CH ₃) ₃ C-		CH ₃	1	-CO-OCH ₃	80-82
22	(CH ₃) ₃ C-		CH ₃	1	-CO-OCH ₃	Aceite muy viscoso

Ejem- plo No.	R	R ¹	R ²	n	R ³	punto de fusión (°C) ó índice de refracción
23	(CH ₃) ₃ C-	-CH ₂ -		1	-CCl ₃	75-76
24	(CH ₃) ₃ C-	-CH ₂ -		1	-CCl ₃	60-61
25	(CH ₃) ₃ C-	-CH ₂ -		1	-CCl ₂ F	184(.1/2 
26	(CH ₃) ₃ C-	-CH ₂ -		1	-CCl ₂ F	Aceite muy viscoso
27	(CH ₃) ₃ C-	-CH ₂ -		1	-CCl ₃	74-76
28	(CH ₃) ₃ C-	-CH ₂ -		1	Dímero	Aceite muy viscoso
29	(CH ₃) ₃ C-	-CH ₂ -		1	-CO-OCH ₃	87-88
30	(CH ₃) ₃ C-	-CH ₂ -		1		81-86
31	(CH ₃) ₃ C-	-CH ₂ -		1		Aceite muy viscoso

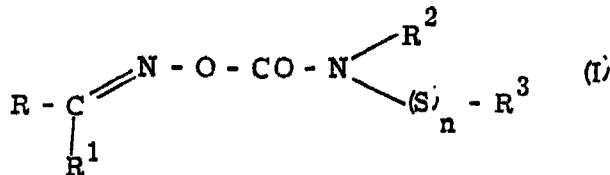
Ejempl plo No	R ¹	R ²	n	R ³	punto de fusión (°C) ó índice de refracción
32	(CH ₃) ₂ CH- 	CH ₃	1	dímero	139
33	(CH ₃) ₂ CH- 	CH ₃	1		pasta de cristales
34	(CH ₃) ₂ CH- 	CH ₃	1	-CCl ₃	95-97
35	(CH ₃) ₂ CH- 	CH ₃	1		122-130
36	(CH ₃) ₂ CH- 	CH ₃	1	-CCl ₃	100
37	(CH ₃) ₂ CH- 	CH ₃	1	dímero	123-127
38	(CH ₃) ₂ CH- 	CH ₃	1		Aceite viscoso
39	(CH ₃) ₂ CH- 	CH ₃	1		
40	(CH ₃) ₃ C- 	CH ₃	1		
41	(CH ₃) ₂ CH- 	CH ₃	1		Aceite viscoso
42	(CH ₃) ₂ CH- 	CH ₃	1		110-112

5 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 todo tipo de modificaciones de
detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



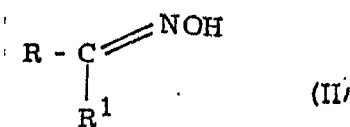
REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de carbamatos de oximas N-sulfenilados, de formula (1)

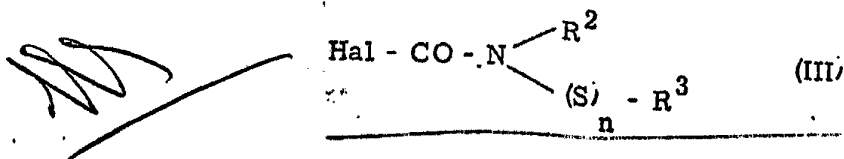


5 en la cual representan, R alquilo o cicloalquilo, arilo o aralquilo eventualmente sustituido, R¹ un radical heterocíclico conteniendo nitrógeno y eventualmente sustituido, así como alquilo o cicloalquilo sustituidos por un radical heterocíclico conteniendo nitrógeno eventualmente sustituido, R² alquilo, 10 R³ alquilo, haloalquilo, fenilo eventualmente sustituido, alcoxi-carbonilo o el mismo resto al cual esta ligada la agrupación -(S_n)-R³, así como la agrupación N-SO₂-R⁴, representado R⁴ alquilo, dialquilamino o fenilo eventualmente sustituido y, R⁵ alquilo, y n uno de los números 1 ó 2, y sus sales, caracte 15 rizado porque:

a) oximas de fórmula (II)

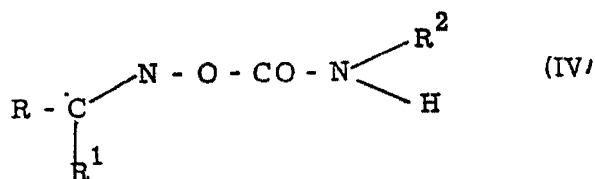


20 en la cual R y R¹ tienen los significados indicados en la cláusula 1, se hacen reaccionar con halogenuros de carbamilo sulfenilados de fórmula (III)

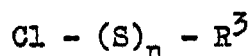


en la cual R^2 y n tienen los significados indicados en la cláusula 1, y Hal representa fluor o cloro, en presencia de un diluyente y de un agente ligador de ácido, o
b) carbamatos de oxima de fórmula (IV)

5



en la cual R, R^1 y R^2 tienen los significados indicados en la cláusula 1, se hacen reaccionar con cloruros de sulfeno de fórmula (V)



10

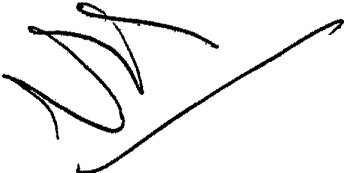
en la cual R^3 y n tienen los significados indicados en la cláusula 1, en presencia de un diluyente y de un agente ligador de ácidos.

15

2.- Procedimiento para producir composiciones insecticidas, acaricidas o nematodocidas, caracterizado porque carbamatos de oximas N-sulfenilados de fórmula (I) de acuerdo con la cláusula 1, se mezclan con diluyentes y/o sustancias tensioactivas.

20

3.- Procedimiento para la obtención de carbamatos de oxima N-sulfenilados, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.



Esta Memoria consta de 70 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 9 AGO. 1977

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

J. M. GOMEZ AGEDO Y POMBO

p. p. Firmado J. Suarez Diaz

