

20 NOV. 1978

Concedido el Registro de acuerdo  
con los datos que figuran en la pre-  
sente descripción y según el con-  
tenido de la Memoria adjunta.

(11) NUMERO	462.736	(10) AI
(21) FECHA DE PRESENTACION	28-9-1977	



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
727.987	29-9-1976	EE.UU.

(37) FECHA DE PUBLICIDAD	(31) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(32) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C//A01N	

(34) TITULO DE LA INVENCION

"UN METODO DE PREPARAR COMPUESTOS DE SULFURO DE BIS-CARBAMOILG"

(31) SOLICITANTE (S)

UNION CARBIDE CORPORATION (C-10990-SP)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

270 Park Avenue, Nueva York, Nueva York, 10017, EE.UU.

(32) INVENTOR (ES)

THEMISTOCLES DAMASCENO JOAQUIM D'SILVA

(33) TITULAR (ES)

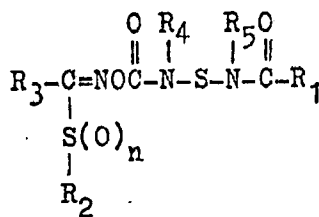
(34) REPRESENTANTE

DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-67.114)

jga

1 Esta invención se refiere a nuevos compuestos de  
 sulfuro de bis-carbamóilo sustituidos en N y a su prepara-  
 ción. Esta invención está dirigida también a composiciones  
 insecticidas, acaricidas y nematocidas que comprenden un  
 5 vehículo aceptable y una cantidad efectiva como insecticida,  
 acaricida o nematocida de un compuesto de esta invención  
 así como a un método de represión de insectos, ácaros y ne-  
 matodos basado en someter los mismos a una cantidad efecti-  
 va como insecticida, nematocida o acaricida de un compuesto  
 10 de acuerdo con esta invención. En otro aspecto limitado, es-  
 ta invención se refiere a un grupo limitado de compuestos  
 que, además de su actividad pesticida, son útiles también  
 como compuestos intermedios en la preparación de otros com-  
 puestos activos como pesticidas.

15 Más particularmente, esta invención se refiere a  
 compuestos de la fórmula:



20 donde:

n es 1 ó 2;

25 R<sub>1</sub> es flúor ó  $-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{R}_7$ ;  
 $\quad \quad \quad |$   
 $\quad \quad \quad \text{X}-\text{R}_6$

X es azufre, sulfinilo o sulfonilo;

R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub> son individualmente alco-  
 hilo.

Los compuestos de esta invención exhiben actividad  
 30 insecticida, acaricida y nematocida notable. Los compuestos

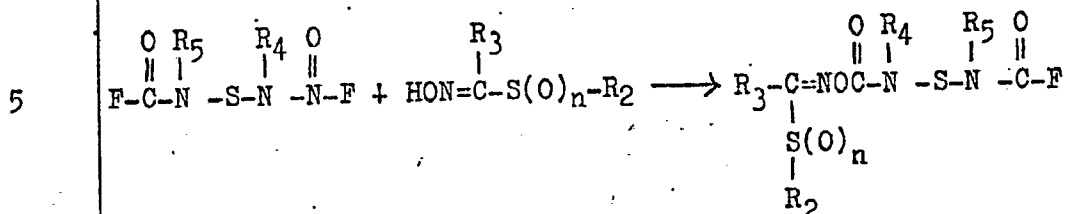
1 de esta invención se caracterizan también por una toxicidad  
frente a los mamíferos y una fitotoxicidad sustancialmente  
reducidas en comparación con compuestos conocidos activos  
como pesticidas que tienen un espectro comparable de activi-  
5 dad insecticida, acaricida y nematocida.

En general, los sustituyentes  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$   
y  $R_7$  no pueden incluir más de 8 átomos de carbono. Se pre-  
fieren por causa de su alto nivel de actividad plaguicida  
los compuestos de esta invención en los que los sustituyen-  
10 tes  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  y  $R_7$  incluyen individualmente de 1 a  
5 átomos de carbono. Son compuestos particularmente preferi-  
dos aquéllos en los que  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  y  $R_7$  son metilo. Otros  
compuestos preferidos de acuerdo con esta invención son  
aquéllos en los que  $R_1$  es flúor, debido a su utilidad adi-  
15 cional como compuestos intermedios en la preparación de com-  
puestos activos como pesticidas por reacción con compuestos  
de oxima, compuestos de arilo hidroxilados u otros compues-  
tos que contengan hidrógeno activo. Por ejemplo, la 1-metil-  
sulfinilacetaldehído- $O$ - $\sqrt{N}$ -metil- $N$ -( $N'$ -metil- $N'$ -fluoroformil-  
20 aminosulfenil)carbamoil)oxima puede hacerse reaccionar con  
2,2-dimetil-2,3-dihidro-7-hidroxibenzofurano en presencia  
de trietilamina como aceptor de ácido para dar sulfuro de  
 $N$ - $\sqrt{1}$ -metilsulfinilacetaldehído- $O$ -( $N'$ -metilcarbamoil)oxima-  
- $N$ - $\sqrt{2}$ ,2-dimetil-2,3-dihidro-7-( $N'$ -metilcarbamoiloxi)benzofu-  
25 rano), el correspondiente compuesto de carbamato activo co-  
mo pesticida.

Los compuestos de esta invención se pueden prepara-  
rar de acuerdo con una diversidad de métodos. Un método pre-  
ferido para preparar compuestos en los que  $R_1$  es flúor se  
30 ilustra por el esquema de reacción general que se indica a  
continuación, en el que  $n$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$  son como se des-  
11117

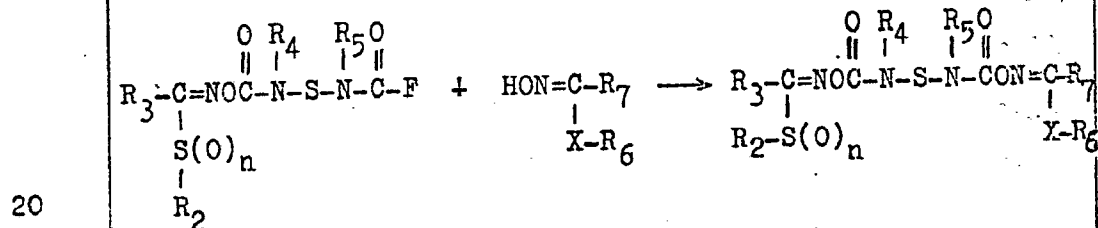
1 describe arriba:

METODO I



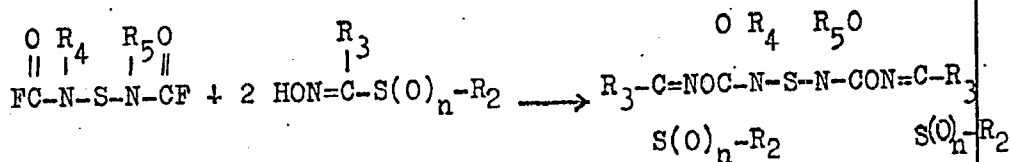
10 Los compuestos de esta invención en los que  $R_1$  es distinto de flúor pueden prepararse por reacción del producto de reacción del Método I, usualmente in situ, con un compuesto de oxima adecuadamente sustituido como se ilustra en el esquema de reacción dado a continuación, en el que  $n$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  y  $R_7$  son como se describe arriba:

METODO II



25 Un método alternativo de preparación de los compuestos de esta invención en los que  $R_3=R_7$ ,  $R_2=R_6$  y  $X=S(O)_n$  se ilustra por el esquema general de reacción que se indica a continuación, en el que  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  y  $n$  son como se describe arriba:

METODO III



1 Las reacciones de los métodos I y II se llevan a  
cabo poniendo en contacto cantidades sustancialmente equiva  
lentes de los reactivos en un disolvente inerte. En la reac  
ción ilustrada en el Método III, dos equivalentes del reac  
5 tivo oxima se hacen reaccionar con un equivalente del reac  
tivo fluoruro de bis-carbamoilo en un disolvente inerte. Co  
mo ejemplos ilustrativos de los disolventes inertes que son  
útiles en la realización de estas reacciones, se pueden ci  
tar benceno, tolueno, cloruro de metileno, xileno, dioxano,  
10 tetrahidrofurano o análogos.

Las temperaturas de reacción no son críticas y  
pueden hacerse variar dentro de un amplio intervalo depen  
diendo en gran proporción de la reactividad y la estabili  
dad térmica de los reactivos. Las temperaturas de reacción  
15 preferidas son de aproximadamente  $-30^{\circ}\text{C}$  a aproximadamente  
 $100^{\circ}\text{C}$ .

Las presiones de reacción no son críticas. Por  
conveniencia, la reacción se lleva a cabo usualmente a la  
presión atmosférica o a la presión autógena.

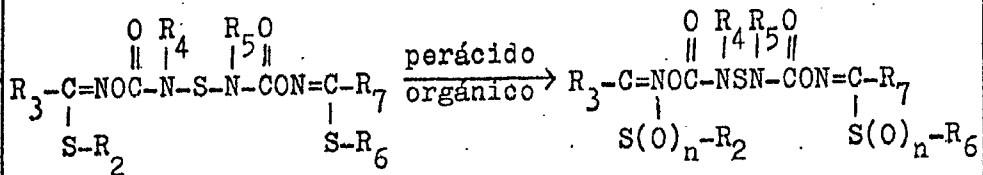
20 Estas reacciones se conducen en presencia de un  
acceptor de ácido. La relación molar del acceptor de ácido es  
usualmente equivalente a la del compuesto de oxima presente  
en la mezcla de reacción, aunque puede usarse, si se desea,  
un ligero exceso del acceptor de ácido. El acceptor de ácido  
25 puede ser una base orgánica o inorgánica. Ilustrativos de  
bases orgánicas que son útiles como aceptores de ácido son  
aminas terciarias, alcóxidos de metal alcalino, o análogos.  
Bases tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio  
o análogos son ilustrativas de las bases inorgánicas que  
30 son útiles. Aceptores de ácido orgánicos preferidos son ami

1. nas terciarias tales como trietilamina, piridina, trimetilamina, 1,4-diazobicyclo[2,2,2]octano, etcétera.

Estas reacciones pueden conducirse en un sistema de (mono)fase homogénea, o bien, cuando se emplea una base inorgánica como aceptor de ácido, en un sistema de fase heterogénea. En el último caso pueden utilizarse agentes de transferencia de fase tales como compuestos de éter corona, compuestos de haluros de amonio cuaternario o análogos para facilitar la transferencia de los reactivos a través de la interfase que separa las distintas fases. Por ejemplo, cuando se emplea una base inorgánica sólida como aceptor de ácido en un medio disolvente orgánico puede utilizarse un compuesto de éter corona como agente de transferencia de fase, o alternativamente, cuando estas reacciones se conducen en un sistema de dos fases disolventes, que se compone de una solución acuosa de una base inorgánica como aceptor de ácido como una de las fases y un disolvente orgánico que contiene los reactivos disueltos como la otra fase, puede emplearse un compuesto de haluro de amonio cuaternario como el agente de transferencia de fase.

Los compuestos de esta invención en los que n es 1 ó 2, y/o X es un grupo sulfinilo o un grupo sulfonilo se pueden preparar por la reacción ilustrada en los Métodos I, II y III. Un método alternativo de preparación de los compuestos en los que  $X = S(O)_n$  es por oxidación selectiva del compuesto de bis-alcohílico con un agente oxidante, como por ejemplo ácido peracético u otros perácidos orgánicos como se ilustra en el esquema de reacción siguiente en el que n, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub> son como se describe arriba:

## METODO IV



Los compuestos de oxima utilizados como reactivos en la preparación de los compuestos de esta invención pueden prepararse de acuerdo con una diversidad de métodos. Por ejemplo, se puede preparar la 1-metiltioacetaldoxima por reacción de acetaldehído con clorhidrato de hidroxilamina para formar acetaldoxima, la cual se trata luego con cloro en ácido clorhídrico como disolvente para formar 1-cloroacetaldoxima que se hace reaccionar ulteriormente a su vez con metilmercaptida de sodio para formar el compuesto de aldoxima deseado. La 1-metiltioacetaldoxima se convierte fácilmente en los derivados de 1-metilsulfinilo y 1-metilsulfonylo por oxidación con ácido peracético. El método arriba descrito, junto con otros métodos para preparar compuestos de oxima se describen con más detalle en las Patentes de EE.UU. Números 3.752.841; 3.726.908; 3.843.660; y en las Patentes de Bélgica 813.206 y 815.513.

Los compuestos de bis-(N-alcohol-N-fluorocarbonil amino)sulfuro utilizados como reactivos en la preparación de los compuestos de esta invención pueden prepararse convenientemente por una diversidad de métodos. Un método preferido consiste en hacer reaccionar fluoruro de hidrógeno con un compuesto de alcoholisocianato adecuadamente sustituido para formar el correspondiente compuesto de fluoruro de alcoholaminocarbonilo que se hace reaccionar después con di

1 cloruro de azufre ( $\text{SCl}_2$ ) en presencia de al menos dos equiva  
lentes de un aceptor de ácido como se ha descrito arriba,  
preferiblemente en un disolvente inerte, para dar un compues  
to de bis-(N-alcohol-N-fluorocarbonilamino)sulfuro.

5 Los ejemplos específicos siguientes se presentan  
para ilustrar más particularmente la manera en la que se  
pueden preparar los compuestos de esta invención.

#### EJEMPLO I

10

#### Preparación de N',N'-bis-(N-metil-N-fluorocarbonilamino)sul- furo

15

A un reactor de polipropileno que contenía 80 g.  
(4,0 moles) de fluoruro de hidrógeno en 1800 ml de tolueno,  
enfriado a  $-40^\circ\text{C}$ , se añadieron gota a gota, con agitación,  
228 g (4,0 moles) de isocianato de metilo, a lo largo de un  
período de 20 minutos. Se dejó que la mezcla de reacción se  
calentara a  $0^\circ\text{C}$  y se mantuvo a esta temperatura durante 1  
hora. Se añadieron después 60 g (2 moles) de dicloruro de  
20 azufre recientemente destilado, seguido por una adición len  
ta de 346 g (4,4 moles) de piridina entre  $-20$  y  $0^\circ\text{C}$ . Después  
de agitar durante 2 horas a  $-10^\circ\text{C}$  y durante 16 horas a la  
temperatura ambiente, la mezcla de reacción se diluyó con  
500 ml de agua. La capa de tolueno se lavó ulteriormente  
25 con 3 porciones de 500 ml de agua, se secó y se destiló pa-  
ra dar 244 g (66 por ciento) del producto. Punto de ebulli-  
ción,  $55-57^\circ\text{C}$  a 0,25 mm; punto de fusión  $40-41^\circ\text{C}$ .

30

Calculado para  $\text{C}_4\text{H}_6\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ : C, 26,09; H, 3,28; N,  
15,21

30

Encontrado: C, 26,19; H, 3,20; N,  
14,79

11117

EJEMPLO IIPreparación de 1-metilsulfinil-N-metil-N-(N'-metil-N'-fluorocarbonilaminosulfenil)-carbamoiloxi-7-acetimidato

A una solución de 4,0 gramos (0,033 moles) de metilsulfinil-N-hidroxiacetimidato y 6,07 gramos (0,033 moles) de N,N'-bis-(N-metil-N-fluorocarbonilamino)sulfuro en 100 ml de tolueno se añadieron gota a gota con agitación 3,34 gramos (0,033 moles) de trietilamina disueltos en 50 ml de tolueno. Después de agitar durante una noche, se separó por filtración el sólido (el material deseado contaminado con biscarbamato). El filtrado se lavó con agua, se secó y se concentró para proporcionar 0,5 gramos del producto. El peso total de material purificado de ambas cosechas fué 1,55 gramos, punto de fusión 120-125°C (descomposición).

Infrarrojo (KBr): 5,55 (CO), 5,78 (CO)  $\mu$ .

RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  2,36 (s), 3H, CH<sub>3</sub>; 2,85 (s), 3H,

CH<sub>3</sub>SO; 3,43 (s), 6H, CH<sub>3</sub>N.

EJEMPLO IIIPreparación de S-metil-N-(N'-N''-(1-metilsulfiniletimidiniminooxicarbonil)-N''-metilaminosulfenil-7-N'-metilcarbamoiloxi-7-tioacetimidato

Una mezcla que contenía 2,42 gramos (0,02 moles) de metilsulfinil-N-hidroxiacetimidato, 5,5 g (0,02 moles) de S-metil-N-metil-N-(N'-metil-N'-fluorocarbonilaminosulfenil)-carbamoiloxi-7-tioacetimidato, y 2,02 g (0,02 moles) de trietilamina en 100 ml de tolueno se calentó a 50-60°C durante 4 horas y luego se agitó durante una noche a la temperatura

1 ambiente. Se filtró el sólido y se tomó en cloruro de metileno. La solución orgánica se lavó con agua, se secó y se  
 5 concentró para dar un sólido residual. Por recristalización en acetato de etilo-cloruro de metileno, dió 3,8 gramos del sólido; punto de fusión 140-141°C.

Calculado para  $C_{10}H_{18}N_4O_5S_3$ : C, 32,34; H, 4,90; N, 15,12

Encontrado: C, 32,41; H, 4,91; N,  
 14,86

10 EJEMPLO IV

Preparación de S-metil-N-{N'-N''-(1-metilsulfoniletildini-  
 minooxicarbonil)-N''-metilaminosulfenil}-N'-metilcarbamoiló-  
 xi}-tioacetimidato

15 A una suspensión de 5,26 g (0,019 moles) de S-metil-N-metil-N-(N'-metil-N'-fluorocarbonilaminosulfenil)carbamoiloxi-tioacetimidato aproximadamente al 95% y 2,61 g (0,019 moles) de metilsulfonil-N-hidroxiacetimidato en 100  
 20 ml de tolueno se añadieron gota a gota con agitación 1,92 g (0,019 moles) de trietilamina diluidos en 50 ml de tolueno. Después de agitar durante 3 horas a la temperatura ambiente, se separó el sólido por filtración. La recristalización en cloroformo-alcohol etílico proporcionó 5,0 gramos del pro-  
 25 ducto; punto de fusión 120-123°C. Calculado para

$C_{10}H_{18}N_4O_6S_3$ : C, 31,08; H, 4,69; N, 14,50

Encontrado: C, 30,95; H, 4,79; N, 14,22

## EJEMPLO V

Preparación de 1-metil-N- N'-N''-(1-metilsulfiniletilidini-  
 minooxicarbonil)-N''-metilaminosulfenil]-N'-metilcarbamoiloxi  
 -sulfinilacetimidato

## (METODO III)

A una solución de 8,0 g (0,07 moles) de metilsul-  
 finil-N-hidroxiacetimidato y 6,45 g (0,035 moles) de N,N'-  
 -bis-(N-metil-N-fluorocarbonilamino)sulfuro en 100 ml de to-  
 lueno se añadieron gota a gota 7,08 g (0,07 moles) de trie-  
 tilamina. Después de aproximadamente 15 minutos, comenzó a  
 precipitar un sólido blanco. Después de agitar a la tempera-  
 tura ambiente durante 18 horas, se separó el sólido por fil-  
 tración, y se tomó en cloruro de metileno. La solución orgá-  
 nica se lavó con agua, se secó y se concentró a un sólido re-  
 sidual. Por recristalización en cloruro de metileno, se ob-  
 tuvieron 5,4 g de un sólido blanco; punto de fusión 131-  
 134°C.

Calculado para  $C_{10}H_{18}N_4O_6S_3$ : C, 31,08; H, 4,69; N,  
 14,50

Encontrado: C, 31,35; H, 4,54; N,  
 13,94

## (METODO IV)

A una solución de 5,0 g (0,014 moles) de S-metil-  
 -N-(N'-N''-(1-metiltioetilidininooxicarbonil)-N''-metilami-  
 nosulfenil]-N'-metilcarbamoiloxi]-tioacetimidato en 75 ml  
 de acetato de etilo se añadieron 12,46 g de una solución al

30

11117

1 25,6% de ácido peracético en acetato de etilo. Después de  
 agitar durante 16 horas a la temperatura ambiente, se sepa-  
 ró el sólido por filtración para proporcionar 7,0 g del pro-  
 ducto. El punto de fusión y los datos espectrales eran idénti-  
 5 cos a los del producto obtenido por el Método I.

#### EJEMPLO VI

10 Preparación de 1-metilsulfonyl-N-{N'-N''-(1-metilsulfonyl-  
 tilidiniminooxycarbonyl)-N''-metilaminosulfonyl}-N'-metilcar-  
 bamoiloxi}acetimidato

15 A una solución de 5,0 g (0,0365 moles) de metil-  
 sulfonyl-N-hidroxiacetimidato y 6,72 g (0,0365 moles) de  
 N,N'-bis-(N-metil-N-fluorocarbonilamino)sulfuro en 150 ml  
 de tolueno se añadieron 3,69 g (0,0365 moles) de trietilami-  
 na. Después de agitar durante 16 horas, se recogió el sólido  
 por filtración para dar, después de cristalización, 1,1  
 20 gramos de un sólido blanco; punto de fusión 173-175°C (des-  
 composición). El filtrado era predominantemente el monoacuo-  
 to S-metil-N-metil-N-(N'-metil-N'-fluorocarbonilaminosulfo-  
 nil)carbamoiloxi-sulfonylacetimidato.

Calculado para  $C_{10}H_{18}N_4O_8S_3$ : C, 28,70; H, 4,33; N, 13,39

Encontrado: C, 28,64; H, 4,31; N, 13,29

25 Los compuestos siguientes son representativos de  
 otros compuestos que están dentro del alcance de esta inven-  
 ción, y que pueden prepararse de acuerdo con esta invención  
 por selección de materiales de partida apropiados para uso  
 en el procedimiento descrito anteriormente en esta memoria:  
 1-isopropilsulfinil-N-metil-N-(N'-metil-N'-fluorocarbonil-

- 1 aminosulfenil)carbamoiloxi/acetimidato;
- 1-pentilsulfonil- $\overline{N}$ -metil-N-(N'-metil-N'-fluorocarbonilamino  
sulfenil)carbamoiloxi/acetamidato;
- 5 S-isopropil-N-{N'- $\overline{N}''$ -(1-metilsulfiniletilidiniminooxi-carbo-  
nil)-N''-metilaminosulfinil/}-N'-metilcarbamoiloxi}tioace-  
timidato;
- S-isopropil-N-{N'- $\overline{N}''$ -(1-isopropilsulfiniletilidiniminooxi-  
carbonil)-N''-metilaminosulfenil/}-N'-metilcarbamoiloxi}  
tioacetimidato;
- 10 S-isopropil-N-{N'- $\overline{N}''$ -(1-isopropilsulfoniletilidiniminooxi-  
carbonil)-N''-metilaminosulfenil/}-N'-metilcarbamoiloxi}  
tioacetimidato;
- 1-isopropilsulfonil- $\overline{N}$ -metil-N-(N'-metil-N'-fluorocarbonila-  
minosulfenil)carbamoiloxi/acetimidato;
- 15 1-butilsulfinil- $\overline{N}$ -metil-N-(N'-metil-N'-fluorocarbonilamino-  
sulfenil)carbamoiloxi/acetimidato;

20 Se evaluaron especies seleccionadas de los nue-  
vos compuestos para determinar su actividad pesticida con-  
tra ácaros y ciertos insectos, con inclusión de un pulgón,  
una oruga, un escarabajo y una mosca.

25 Se prepararon suspensiones de los compuestos de  
ensayo disolviendo 1 g de compuesto en 50 ml de acetona en  
la que se había disuelto 0,1 g (10% del peso del compuesto)  
de un agente tensioactivo de alcoholfenoxi-polietoxietanol,  
como agente emulsificante o dispersante. La solución resul-  
tante se mezcló en 150 ml de agua para dar aproximadamente  
30 200 ml de una suspensión que contenía el compuesto en forma  
finamente dividida. La suspensión concentrada así preparada  
contenía 0,5% en peso del compuesto de ensayo. Las concen-  
traciones de ensayo en partes por millón en peso empleadas

1 En los ensayos descritos a continuación se obtuvieron por diluciones apropiadas de la suspensión concentrada con agua. Los procedimientos de ensayo fueron como sigue:

5 Ensayo de Pulverización de las Hojas contra el Pulgón de la Judía

Adultos y etapas de ninfa del pulgón de la judía (Aphis fabae Scop.) criados sobre plantas de berro enano cultivadas en macetas a 18,3-21,1°C y con una humedad relativa de 50-70%, constituyeron los insectos de ensayo. Para propósitos de ensayo, el número de pulgones por maceta se fijó como patrón en 100-150, cortando las plantas que contaban pulgones en exceso.

15 Los compuestos de ensayo se formularon diluyendo la suspensión concentrada con agua para dar una suspensión que contuviese 500 partes del compuesto de ensayo por millón de partes de la formulación final.

20 Las plantas cultivadas en las macetas (una maceta por cada compuesto ensayado) infestadas con 100-150 pulgones, se pusieron sobre un tablero de mesa giratorio y se pulverizaron con 100-110 ml de la formulación del compuesto de ensayo utilizando una pistola de pulverización DeVilbiss ajustada a una presión de aire de 2,8 kg/cm<sup>2</sup> manométricos. Esta aplicación, que duró 25 segundos, era suficiente para mojar las plantas hasta que éstas goteaban. Como testigo, se pulverizaron también sobre plantas infestadas 100-110 ml de una solución agua-acetona-emulsificador que no contenía compuesto alguno de ensayo. Después de la pulverización, las macetas se colocaron descansando sobre sus costados en una hoja de papel mimeográfico blanco estándar que se había

1 cuadrículado previamente para facilitar el recuento. La tem-  
peratura y la humedad en la nave de ensayos durante el pe-  
río de 24 horas de duración de éstos fueron 18,3-21,1°C y  
5 50-70%, respectivamente. Los pulgones que cayeron sobre el  
papel y que no podían permanecer en pié después de levantar-  
los, se consideraron muertos. Los pulgones que permanecían  
sobre las plantas se observaron cuidadosamente en lo refe-  
rente a su movimiento, y aquéllos que eran incapaces de mo-  
verse a lo largo de su cuerpo después de ser estimulados  
10 por pinchazos se consideraron muertos. Se registró la morta-  
lidad en porcentaje para diversos niveles de concentración.

Ensayo de Pulverización de las Hojas contra la  
Larva de la Esciara del Sur

15

Larvas de la esciara del sur (Prodenia Eridania,  
Cram.), criadas sobre plantas de judía Tendergreen a una  
temperatura de 26,7-28,8°C y una humedad relativa de 50 ±  
5%, constituían los insectos de ensayo.

20

Los compuestos de ensayo se formularon por dilu-  
ción de la suspensión concentrada con agua para dar una sus-  
pensión que contenía 500 partes de compuesto de ensayo por  
millón de partes de la formulación final. Plantas de judía  
Tendergreen cultivadas en macetas, de una altura y edad es-  
tándar, se colocaron sobre un tablero giratorio y se pulve-  
rizaron con 100-110 ml de formulación del compuesto de en-  
sayo mediante el uso de una pistola de pulverización DeVil-  
biss ajustada a una presión de aire de 0,7 kg/cm<sup>2</sup> manométrí-  
cos.

25

30

Esta aplicación, que duró 25 segundos, fue sufi-

11117

1 Ciente para que las plantas goteasen. Como testigo, 100-110  
ml de una solución agua-acetona-emulsificador que no conte-  
nía compuesto alguno de ensayo se pulverizaron también so-  
bre plantas infestadas. Una vez secas, se separaron las ho-  
5 jas apareadas y cada una de ellas se colocó en una cápsula  
Petri de 9 cm revestida interiormente con papel de filtro  
mojado. Se introdujeron en cada cápsula 5 larvas selecciona-  
das al azar, y se cerraron las cápsulas. Las cápsulas cerra-  
das se etiquetaron y se dejaron en reposo a 26,7-29,4°C du-  
10 rante 3 días. Aunque las larvas podían consumir fácilmente  
toda la hoja dentro de 24 horas, no se añadió más alimento.  
Las larvas que no eran capaces de desplazarse a lo largo de  
su cuerpo, ni siquiera después de ser estimuladas por pin-  
chazos, se consideraron muertas. Se registró el porcentaje  
15 de mortalidad para diversos niveles de concentración.

Ensayo de Pulverización de la Hoja contra el  
Escarabajo de la Judía Mejicana

20 Larvas entre la cuarta y la quinta muda del escara-  
bajo de la judía Mejicana (Epilachna varivestis, Muls.) cria-  
das sobre plantas de judía Tendergreen a una temperatura de  
26,7 ± 2,8°C y 50 ± 5% de humedad relativa, fueron los in-  
sectos de ensayo.

25 Los compuestos de ensayo se formularon por dilución  
de la suspensión concentrada con agua para dar una suspen-  
sión que contenía 500 partes del compuesto de ensayo por mi-  
llón de partes de la formulación final. Plantas de judía  
Tendergreen cultivadas en macetas, de altura y edad tipifi-  
cadas, se colocaron sobre un tablero giratorio y se pulve-  
rizaron con 100-110 ml de formulación del compuesto de ensa-  
30 yo mediante el uso de una pistola de pulverización DeVil-

1 Biss ajustada a una presión de aire de  $0,7 \text{ kg/cm}^2$  manométricos. Esta aplicación, que duró 25 segundos, fue suficiente para que las plantas goteasen. Como testigo, 100-110 ml de una solución agua-acetona-emulsificador que no contenía compuesto alguno de ensayo se pulverizaron también sobre plantas infestadas. Una vez secas, se separaron las hojas apareadas y cada una de ellas se colocó en una cápsula Petri de 9 cm revestida interiormente con papel de filtro mojado. Se introdujeron en cada cápsula 5 larvas seleccionadas al azar, y se cerraron las cápsulas. Las cápsulas cerradas se etiquetaron y se dejaron en reposo a una temperatura de  $26,7 \pm 2,8^\circ \text{C}$  durante 3 días. Aunque las larvas podían consumir fácilmente toda la hoja durante 24 a 48 horas, no se añadió más alimento. Las larvas que no eran capaces de moverse a lo largo de su propio cuerpo, ni siquiera después de ser estimuladas, se consideraron muertas.

#### Ensayo de Cebo para Moscas

20 Moscas domésticas adultas, de 4 a 6 días de edad (Musca domestica, L.) criadas de acuerdo con las especificaciones de la Chemical Specialties Manufacturing Association (Libro Azul, McNair-Dorland Co., NY., 1954; páginas 243-244, 261) en condiciones controladas de  $26,7 \pm 2,8^\circ \text{C}$  y  $50 \pm 5\%$  de humedad relativa, fueron los insectos de ensayo. Las moscas se inmovilizaron anestesiándolas con dióxido de carbono y 25 individuos inmovilizados, machos y hembras, se transfirieron a una jaula constituida por un colador estándar para alimentos de aproximadamente 12,5 cm de diámetro que se invirtió sobre una superficie cubierta con papel de envolver.

30

11117

1 Los compuestos de ensayo se formularon diluyendo la suspen-  
sion concentrada con una solucion de azucar comun al 10%  
(en peso) para dar una suspension que contenia 500 partes  
5 del compuesto de ensayo por millon de partes de la formula-  
cion final, en peso. Se añadieron 10 ml de la formulacion  
de ensayo a una copa de soufflé que contenia una pieza cua-  
drada de 2,5 cm de lado de un taco de algodón absorbente.  
Esta copa de cebo se introdujo y se centró sobre el papel  
secante bajo el colador para alimentos antes de la introduc-  
10 cion de las moscas anestesiadas. Se dejó que las moscas en-  
jauladas se alimentasen con el cebo durante 24 horas, a una  
temperatura de  $26,7 \pm 2,8^{\circ}\text{C}$  y a la humedad relativa de  $50 \pm$   
5%. Las moscas que no exhibieron señal alguna de movimiento  
al estimularlas, se consideraron muertas.

#### 15 Ensayo de Pulverización de las Hojas contra los Acaros

Adultos y etapas de ninfa del ácaro de dos man-  
chas (*Tetranychus urticae* Koch), criadas sobre plantas de  
judía Tendergreen a  $80 \pm 5\%$  de humedad relativa, fueron los  
20 organismos de ensayo. Hojas infestadas procedentes de un  
cultivo concentrado se pusieron sobre las hojas primarias  
de dos plantas de judía de 15 a 20 cm de altura, que se de-  
sarrollaban en una maceta de arcilla de 6,25 cm. 150-200  
25 ácaros, un número suficiente para el ensayo, se transfirieron  
desde las hojas cortadas a las plantas frescas en un pe-  
ríodo de 24 horas. Pasado el período de transferencia de  
24 horas, se separaron las hojas cortadas de las plantas in-  
festadas. Los compuestos de ensayo se formularon diluyendo  
la suspensión concentrada con agua para dar una suspensión  
30 que contenía 500 partes del compuesto de ensayo por millón

1 de partes de la formulación final. Las plantas cultivadas  
en las macetas (una maceta por compuesto) se pusieron sobre  
un tablero giratorio y se pulverizaron con 100-110 ml de la  
5 formulación del compuesto de ensayo mediante el uso de una  
pistola de pulverización de DeVilbiss ajustada a una presión  
de aire de 2,8 kg/cm<sup>2</sup> manométricos. Esta aplicación, que du-  
ró 25 segundos, fue suficiente para que las plantas gotea-  
sen. Como testigo, 100-110 ml de una solución acuosa que con-  
tenía acetona y emulsificador en las mismas concentraciones  
10 que la formulación del compuesto de ensayo, pero que no con-  
tenía cantidad alguna de compuestos de ensayo, se pulveriza-  
ron también sobre plantas infestadas. Las plantas pulveriza-  
das se mantuvieron a una humedad relativa de 80 ± 5% duran-  
te 6 días, después de lo cual se efectuó un recuento de las  
15 formas movibles para determinar la mortalidad. El examen al  
microscopio de las formas movibles se realizó sobre las ho-  
jas de las plantas de ensayo. Se consideró que estaba vivo  
cualquier individuo que fuese capaz de desplazamiento des-  
pués de ser estimulado.

20 Los resultados de estos ensayos se dan en la Ta-  
bla I a continuación. En estos ensayos, la actividad pesti-  
cida de los compuestos contra el pulgón, el ácaro, la escia-  
ra del sur, el escarabajo de la judía mejicana, y la mosca  
doméstica se evaluó como sigue:

25 A = represión excelente  
B = represión parcial  
C = represión nula

#### Ensayo de Toxicidad a los Mamíferos

30

Algunas de estas composiciones se evaluaron tam-

11117

1 bién para determinar su toxicidad por vía oral frente a los  
mamíferos. El animal seleccionado para este experimento fue  
la rata. Los resultados de ensayo obtenidos se expresan en  
términos del número de miligramos de composiciones por kg  
5 de peso del animal requeridos para alcanzar una tasa de mor-  
talidad de 50% (DL<sub>50</sub>).

Los resultados de la totalidad de estos ensayos  
se presentan en la Tabla I a continuación:

10

15

20

25

30

11117

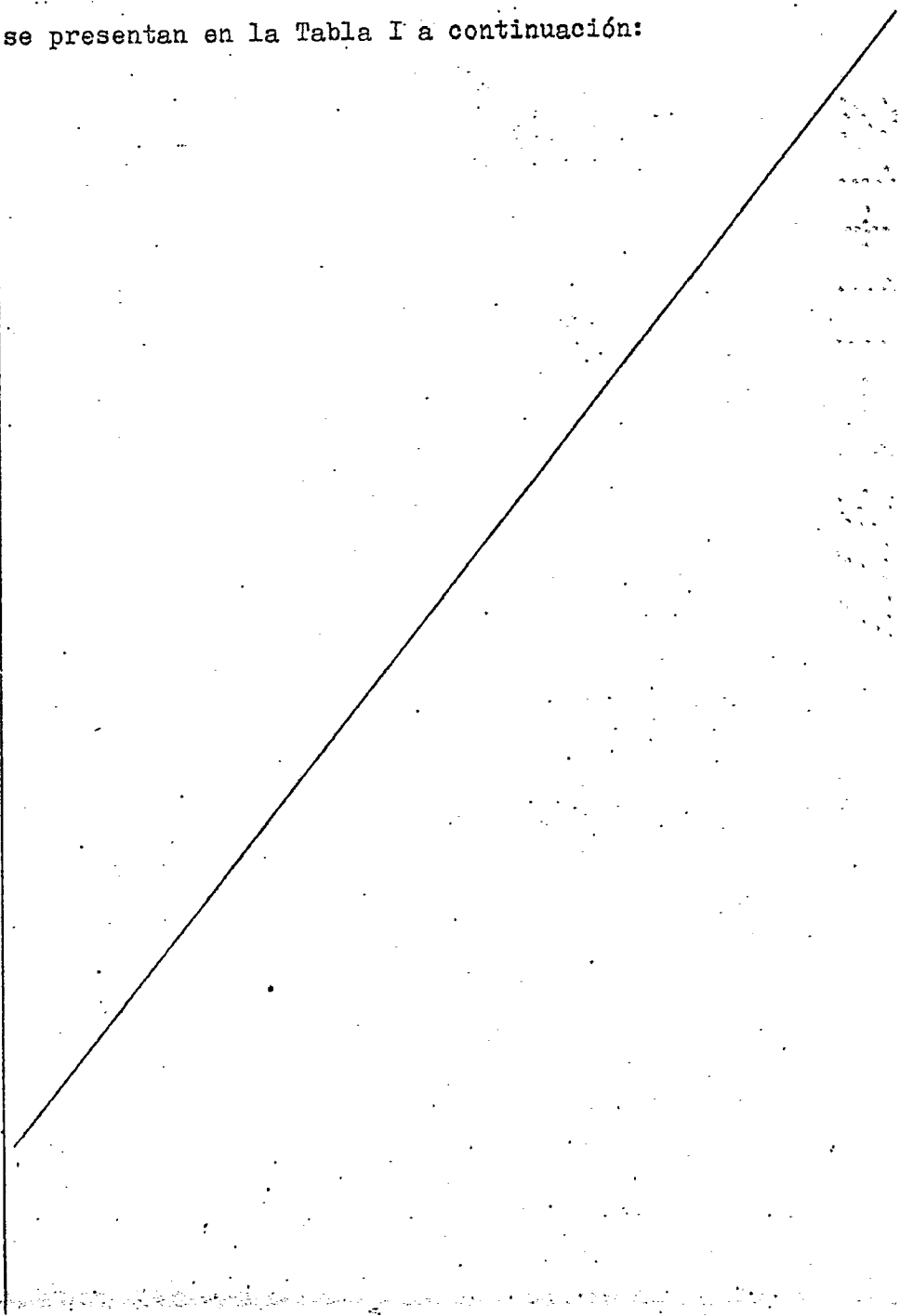


TABLA J

DATOS BIOLOGICOS

Estructura	Pulgón	Acaro	Esclara del Sur	Escurabajo de la Judía Mexicana	Mosca Doméstica	Rata A. O.
$  \begin{array}{c}  \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\  \parallel \quad   \quad   \\  \text{CH}_3-\text{C}=\text{NOC}-\text{N}-\text{S}-\text{N} \text{ --- } \text{C}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3 \\    \quad \quad \quad   \\  \text{SCH}_3 \quad \quad \quad \text{S}=\text{O} \\  \quad \quad \quad \quad   \\  \quad \quad \quad \quad \text{CH}_3  \end{array}  $	A	C	A	A	A	202
$  \begin{array}{c}  \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\  \parallel \quad   \quad   \\  \text{CH}_3-\text{C}=\text{NOC}-\text{N}-\text{S}-\text{N} \text{ --- } \text{C}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3 \\    \quad \quad \quad   \\  \text{SCH}_3 \quad \quad \quad \text{O}=\text{S}=\text{O} \\  \quad \quad \quad \quad   \\  \quad \quad \quad \quad \text{CH}_3  \end{array}  $	A	A	A	A	A	285
$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{CH}_3-\text{C}=\text{NOC}-\text{N} \\    \quad \quad \quad   \\  \text{S}=\text{O} \quad \quad \quad \text{S} \\    \quad \quad \quad   \\  \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3  \end{array}  $	C	C	C	C	A	-
$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{CH}_3-\text{C}=\text{NOC}-\text{N} \\    \quad \quad \quad   \\  \text{S}=\text{O} \quad \quad \quad \text{S} \\    \quad \quad \quad   \\  \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3  \end{array}  $	C	C	C	C	A	-

TABLA I

DATOS BIOLÓGICOS

1

5

10

15

20

25

Estructura	Pulgón	Acaro	Esciaras del Sur
$  \begin{array}{c}  \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\  \parallel \quad   \quad   \\  \text{CH}_3-\text{C}=\text{NOC}-\text{N}-\text{S}-\text{N} \\    \\  \text{SCH}_3  \end{array}  \quad \text{---} \quad  \begin{array}{c}  \text{O} \\  \parallel \\  \text{C}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3 \\    \\  \text{S}=\text{O} \\    \\  \text{CH}_3  \end{array}  $	A	C	A
$  \begin{array}{c}  \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\  \parallel \quad   \quad   \\  \text{CH}_3-\text{C}=\text{NOC}-\text{N}-\text{S}-\text{N} \\    \\  \text{SCH}_3  \end{array}  \quad \text{---} \quad  \begin{array}{c}  \text{O} \\  \parallel \\  \text{C}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3 \\    \\  \text{O}=\text{S}=\text{O} \\    \\  \text{CH}_3  \end{array}  $	A	A	A
$  \left( \begin{array}{c}  \text{O} \quad \text{CH}_3 \\  \parallel \quad   \\  \text{CH}_3-\text{C}=\text{NOC}-\text{N} \\    \\  \text{S}=\text{O} \\    \\  \text{CH}_3  \end{array} \right)_2 \text{S}  $	C	C	C
$  \left( \begin{array}{c}  \text{O} \quad \text{CH}_3 \\  \parallel \quad   \\  \text{CH}_3-\text{C}=\text{NOC}-\text{N} \\    \\  \text{O}=\text{S}=\text{O} \\    \\  \text{CH}_3  \end{array} \right)_2 \text{S}  $	C	C	C

30

LA IBIOLOGICOS

Cero	Esciara del Sur	Escarabajo de la Judía Mejican	Mosca Doméstica	Rata A. O.
D	A	A	A	202
A	A	A	A	285
C	C	C	A	-
C	C	C	A	-

1 Los datos de la TABLA I ilustran claramente la actividad pesticida de alto nivel y amplio espectro exhibida por los compuestos de esta invención. Debe entenderse que las plagas evaluadas son representativas de una diversidad más amplia de las plagas que pueden ser reprimidas por los compuestos de esta invención.

5 Los compuestos considerados en esta invención pueden aplicarse como insecticidas, acaricidas y nematocidas de acuerdo con métodos conocidos por los expertos en la técnica. Las composiciones pesticidas que contienen los compuestos como producto tóxico activo comprenderán usualmente un vehículo y/o un diluyente, bien sea líquido o sólido.

10 Los diluyentes o vehículos líquidos adecuados incluyen agua, destilados de petróleo, u otros vehículos líquidos con o sin agentes tensioactivos. Los concentrados líquidos pueden prepararse por disolución de uno de estos compuestos con un disolvente no fitotóxico tal como acetona, xileno, o nitrobenceno y dispersión de los agentes tóxicos en agua con la ayuda de agentes tensioactivos, emulsificantes y dispersantes adecuados.

15 La elección de los agentes dispersantes y emulsificantes y la cantidad empleada vienen dictadas por la naturaleza de la composición y la capacidad del agente para facilitar la dispersión del producto tóxico. Generalmente, es deseable utilizar la menor cantidad posible del agente, que sea compatible con la dispersión deseada del producto tóxico en la pulverización, a fin de que la lluvia no emulsifique de nuevo el producto tóxico una vez que éste ha sido aplicado a la planta y lo elimine de la planta por lavado.

20 Pueden emplearse agentes dispersantes y emulsificantes no

1 iónicos, aniónicos, anfóteros o catiónicos, por ejemplo, los  
productos de condensación de óxidos de alcoholeno con fenol  
y ácidos orgánicos, alcoholarilsulfonatos, eter-alcoholes  
complejos, compuestos de amonio cuaternario, etcétera.

5 En la preparación de polvo ordinario o fino hu-  
mectable o de composiciones granuladas, el ingrediente acti-  
vo se dispersa en y sobre un vehículo sólido adecuadamente  
dividido tal como arcilla, talco, bentonita, tierra de dia-  
tomeas, tierra de batán, etcétera. En la formulación de los  
10 polvos ordinarios humectables pueden incluirse los agentes  
dispersantes antes mencionados, así como lignosulfonatos.

La cantidad requerida de los productos tóxicos  
considerados en esta memoria se puede aplicar por cada hec-  
tárea tratada en una cantidad de vehículo y/o diluyente lí-  
15 quido comprendida entre 9,35 y 1869 litros o más, o en una  
cantidad de vehículo y/o diluyente sólido inerte compendi-  
da entre aproximadamente 5,6 y 560 kg. La concentración en  
el concentrado líquido variará usualmente desde aproxima-  
damente 10 a 95 % en peso, y en las formulaciones sólidas des-  
20 de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 90% en peso. Pulve-  
rificaciones, polvos finos, o gránulos satisfactorios para  
uso general contienen desde aproximadamente 0,28 a 16,8 kg  
de producto tóxico activo por hectárea.

Los pesticidas considerados en esta memoria pre-  
25 vienen el ataque de los insectos, nematodos y ácaros sobre  
las plantas u otros materiales a los que se apliquen los  
plaguicidas, y tales pesticidas tienen una toxicidad resi-  
dual relativamente alta. Con respecto a las plantas, los  
plaguicidas de esta invención exhiben un alto margen de se-  
30 guridad, en el sentido de que, cuando se utilizan en canti-

1 dad suficiente para matar o repeler los insectos, no queman  
ni dañan la planta; y adicionalmente, aquéllos resisten a  
la intemperie, lo que incluye el arrastre por lavado causa-  
do por la lluvia, la descomposición por la luz ultravioleta,  
5 la oxidación, o la hidrólisis en presencia de humedad o, al  
menos, tales grados de descomposición, oxidación, e hidró-  
lisis que pudieran reducir de modo importante las caracte-  
rísticas pesticidas deseables de los productos tóxicos o  
impartir características indeseables, por ejemplo, fitotoxi-  
10 cidad, a dichos productos tóxicos. Los productos tóxicos  
son tan inertes químicamente que los mismos son compatibles  
con sustancialmente cualesquiera otros constituyentes de la  
formulación de pulverización, y aquellos pueden utilizarse  
en el suelo, sobre las semillas, o sobre las raíces de las  
15 plantas sin perjudicar a las semillas ni a las raíces de  
las plantas. Pueden emplearse mezclas del compuesto activo  
de esta invención, así como combinaciones de los compuestos  
activos de esta invención con otros compuestos biológicamen-  
te activos.

20

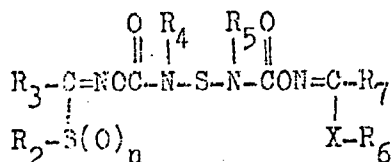
25

11117

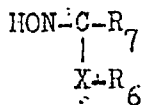
REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención, en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

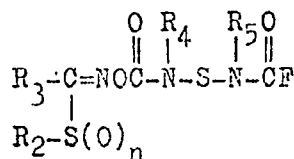
1ª.- Un método de preparar compuestos de sulfuro de bis-carbamoilo de la fórmula:



que comprende hacer reaccionar un compuesto de la fórmula:



con un compuesto de la fórmula:



en presencia de un aceptor de ácido, en el que n es 1 ó 2; X es azufre, sulfinilo o sulfonilo; R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub> son individualmente alcoholilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono.

2ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub> son individualmente alcoholilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono.

3ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> son metilo.

1

4ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que R<sub>3</sub> y R<sub>7</sub> son metilo.

5ª.- Un método de preparar compuestos de sulfuro de bis-carbamoilo.

5

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

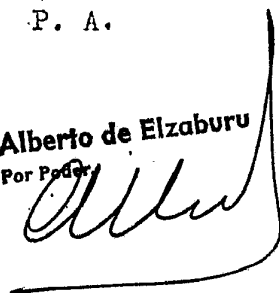
Esta Memoria consta de veinticinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 13 JUN. 1978

P. A.

10

Alberto de Elizaburu  
Por Poder



15

20

25

11177

LBG.