

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA



(19) ES	(11) NUMERO	(10) A1
(21)	464235	
(22)	CLASIFICACION INTERNACIONAL	

Case 5-10811/1-3/=

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
14525/76	18 Noviembre 1976	Suiza
6788/77	2 Junio 1977	Suiza

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07F//A01N	

(64) TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS DERIVADOS DE ACIDO CARBAMIDICO TIO-SUBSTITUIDOS"

(71) SOLICITANTE (S)

CIBA-GEIGY AG

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

BASILEA (Suiza)

(72) INVENTOR (ES)

Josef Drabek
Manfred Böger

(73) TITULAR (ES)

CIBA-GEIGY AG

(74) REPRESENTANTE

D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial

butilo secundario y butilo terciario, así como los grupos de n-pentilo, n-hexilo y n-octilo, y sus isómeros. Por "cicloalquilo de C₃-C₆" deben entenderse, por ejemplo, ciclopropilo, ciclopentilo y ciclohexilo.

5.

En los compuestos de la fórmula I se prefieren los tipos siguientes de substituyentes, así como de combinaciones de éstos entre sí:

- i) Para R₁ v R₂, metoxilo v etoxilo;
- 10. ii) Para R₃, alquilo de C₁-C₄, ciclopropilo, ciclohexilo v ciclopropilmetilo, en particular metilo y ciclopropilo;
- iii) Para R₄, metilo; y
- iv) Para R₅, metilo y etilo.

15.

En consecuencia resultan preferidos los subgrupos siguientes de compuestos, por ejemplo:

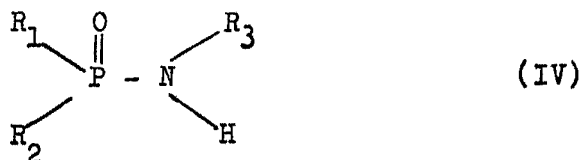
- i) Compuestos de la fórmula I en los que R₁ y R₂ significan, independientemente uno de otro, un grupo de metoxilo o etoxilo, R₃ significa un grupo de alquilo de C₁-C₄, ciclopropilo, ciclohexilo o ciclopropilmetilo, R₄ significa un grupo de metilo o etilo y R₅ significa un grupo de alquilo de C₁-C₅; y
- 20. ii) Compuestos de la fórmula I en los que R₁ y R₂ significan, independientemente uno de otro, un grupo de metoxilo o etoxilo, R₃ significa un grupo de metilo o ciclopropilo,
- 25.

5. compuestos etéreos, como el éter dipropílico, el dioxano, el dimetoxietano y el tetrahidrofurano; las amidas, como las carbonamidas N,N-dialquiladas; los hidrocarburos alifáticos y aromáticos, así como los halogenados, particularmente el tolueno, los xilenos y el clorobenceno; los nitrilos, como el acetonitrilo; el sulfóxido de dimetilo y las cetonas, como la acetona y la metiletilcetona.

10. En concepto de bases idóneas para la reacción que se ha descrito antes entran en cuenta particularmente las aminas terciarias, como la trietilamina, la dimetilanilina, la piridina, las picolinas y las lutidinas, así como los hidróxidos, óxidos, carbonatos y bicarbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos y los alcoholatos de metales alcalinos, como el butilato potásico terciario y el metilato sódico.

15. Las materias de partida de la fórmula III son conocidas (véase R. WEGLER: "Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel", Springer Verlag 1970, páginas 219-245) o bien pueden prepararse en analogía con los compuestos conocidos.

20. Las materias de partida de la fórmula II son nuevas. Pueden prepararse también en analogía con métodos conocidos, por ejemplo mediante reacción de un compuesto de la fórmula IV



en la que

R_1 , R_2 y R_3 tienen el mismo significado que se ha indicado en la fórmula I,

con dicloruro de azufre (SCl_2), en presencia de una base.

5.

Los compuestos de la fórmula I presentan amplia acción biocida y pueden ser utilizados para combatir a parásitos de diversa índole; por ejemplo, como acaricidas, insecticidas o ectoparasiticidas.

10.

Son aptos en particular para combatir a los insectos y sobre todo para combatir a los insectos que causan daños a las plantas y a los animales, por ejemplo los de las familias: acrídidos, blátidos, gríllidos, grillotálpidos, tetigónidos, cimícidos,

15.

pirrocóridos, reduvídidos, afídidos, delfácidos, pseudocóccidos, crisomélidos, coccinélidos, brúquidos, escarabeidos, dermestídidos, tenebriónidos, curculiónidos, tineidos, noctúidos, limántridos, pirálidos, galéridos, culícidos, tipúlidos, estomóxidos, múscidos, califóridos, tripétidos y pucílidos.

20.

Así pues, los compuestos de la fórmula I pueden emplearse ventajosamente, en virtud de este invento, para combatir a los insectos perjudiciales para las plantas en los cultivos de algodón, de hortalizas y de frutas. De paso cabe señalar especialmente que ciertos compuestos de la fórmula I presentan contra insectos chupadores, como por ejemplo los áfidos, tanto acción sistémica como acción por ingestión o contacto.

25.

La acción insecticida o respectivamente acaricida de los compuestos de este invento puede ensancharse considerablemente y acomodarse a circunstancias determinadas por adición de otros insecticidas y/o acaricidas.

5.

Como aditivos son aptos, entre otros:

los compuestos de fósforo orgánicos,

los nitrofenoles y sus derivados,

las formamidas,

10.

las ureas,

los compuestos de índole piretrínica,

los carbamatos y los hidrocarburos clorados.

Los compuestos de la fórmula I pueden utilizarse por sí solos o junto con vehículos apropiados y/o materias suplementarias apropiadas. Los vehículos y los suplementos apropiados pueden ser sólidos o líquidos y corresponden a las materias usuales en la técnica de las formulaciones, como, por ejemplo, materias naturales o regeneradas, disolventes, dispersantes, humectantes, fijadores, espesantes, aglomerantes y/o abonos.

15.

20.

Para la aplicación los compuestos de la fórmula I pueden elaborarse como agentes de espolvoreo, concentrados de emulsión, granulados, dispersiones, sprays, soluciones o suspensiones en formulación corriente que pertenece al conocimiento general de la técnica de las aplicaciones.

25.

- La preparación de agentes conformes a este invento se efectúa de manera ya de sí conocida, por mixturación y/o molturación íntimas de compuestos de la fórmula I con las materias de vehículo apropiadas, eventualmente con adición de dispersantes o disolventes que sean inertes para las materias activas. Estas pueden hallarse y emplearse en las formas de presentación siguientes:

5. Formas de presentación .
sólidas: agentes de espolvoreo, agentes de esparcimiento y granulados (granulados de envoltura, granulados de impregnación y granulados homogéneos)
10. Formas de presentación
líquidas:
a) dispersables en agua: polvos para aspersiones, pastas y emulsiones
b) soluciones.
15. El contenido de materia activa (compuesto de la fórmula I) en los agentes que se han descrito antes se halla entre 0,1 y 95 %, pero cabe señalar que para la aplicación desde aviones o por medio de otros dispositivos de aplicación adecuados pueden utilizarse también concentraciones más altas.
20. Formas de presentación
líquidas:
a) dispersables en agua: polvos para aspersiones, pastas y emulsiones
b) soluciones.
25. El contenido de materia activa (compuesto de la fórmula I) en los agentes que se han descrito antes se halla entre 0,1 y 95 %, pero cabe señalar que para la aplicación desde aviones o por medio de otros dispositivos de aplicación adecuados pueden utilizarse también concentraciones más altas.

Los compuestos (materias activas) de la fórmula I pueden formularse de la manera siguiente, por ejemplo:

Agentes de espolvoreo:

Para preparar: a) un agente de espolvoreo al 5 % y b) un agente de espolvoreo al 2 % se emplean las materias siguientes:

5. a) 5 partes de materia activa y
 95 partes de talco;
- b) 2 partes de materia activa,
 1 parte de ácido silícico ultradisperso y
 97 partes de talco.
10. Se mezclan las materias activas con las materias de vehículo y se muele.

Granulado:

Para preparar un granulado al 5 % se emplean las materias siguientes:

15. 5 partes de materia activa,
 0,25 partes de epiclorohidrina,
 0,25 partes de éter cetilpoliglicólico,
 3,50 partes de polietilenglicol y
20. 91 partes de caolín (de tamaño granular 0,3 a 0,8 mm).

- Se mezcla la materia activa con la epiclorohidrina y se disuelve con 6 partes de acetona; luego se añaden el polietilenglicol y el éter cetilpoliglicólico. La solución así obtenida se rodia sobre el
25. caolín y a continuación se evapora en vacío la acetona.

Polvos para aspersiones:

Para preparar: a) un polvo para aspersiones al 40 %, b) y c) polvos para aspersiones al 25 % y d) un polvo para aspersiones al 10 % se usan los ingredientes siguientes:

- 5.
- a) 40 partes de materia activa,
5 partes de ácido ligninsulfónico, sal
sódica,
1 parte de ácido dibutilnaftalinsulfónico,
10. sal sódica, y
54 partes de ácido silícico;
 - b) 25 partes de materia activa,
4,5 partes de ligninsulfonato cálcico,
1,9 partes de mezcla 1:1 de creta de Champagne
e hidroxietilcelulosa,
15. 1,5 partes de dibutilnaftalinsulfonato sódico,
19,5 partes de ácido silícico,
19,5 partes de creta de Champagne y
28,1 partes de caolín;
 - c) 25 partes de materia activa,
2,5 partes de isooctilfenoxi-polietilen-etanol,
1,7 partes de mezcla 1:1 de creta de Champagne
e hidroxietilcelulosa,
8,3 partes de silicato sódico de aluminio,
20. 16,5 partes de kieselgur y
25. 46 partes de caolín;

5. d) 10 partes de materia activa,
3 partes de mezcla de las sales sódicas de sulfatos saturados de alcohol graso,
5 partes de condensado de ácido naftalín-sulfónico y formaldehído y
82 partes de caolín.

Se mezclan íntimamente las materias activas con las materias suplementarias en mezcladoras apropiadas y se muele con molinos y rodillos correspondientes.
10. Se obtienen polvos para aspersiones que pueden diluirse con agua para formar suspensiones de la concentración que se desee.

Concentrados emulgibles:

15. Para preparar: a) un concentrado emulgible al 10 %, b) y c) un concentrado emulgible al 50 % se emplean las materias siguientes:

20. a) 10 partes de materia activa,
3,4 partes de aceite vegetal epoxidado,
3,4 partes de un emulgente de combinación constituido por éter poliglicólico de alcohol graso y sulfonato de alquilarilo, sal cálcica,
40 partes de dimetilformamida y
43,2 partes de xileno;
25. b) 25 partes de materia activa,
2,5 partes de aceite vegetal epoxidado,
10 partes de una mezcla de sulfonato de alquilarilo y éter poliglicólico de alcohol graso,

- 5 partes de dimetilformamida y
57,5 partes de xileno;
- c) 50 partes de materia activa,
4,2 partes de éter tributilfenol-poliglicólico,
5. 5,8 partes de dodecibencensulfonato cálcico,
20 partes de ciclohexanona y
20 partes de xileno.

De tales concentrados pueden prepararse por dilución con agua emulsiones de la concentración que se desee.

10.

Agentes para rociadura:

Para preparar: a) un agente para rociadura al 5 % y b) un agente para rociadura al 95 % se emplean los ingredientes siguientes:

15. a) 5 partes de materia activa,
1 parte de epiclorohidrina y
94 partes de bencina (de intervalo de ebullición 160 a 190° C);
- b) 95 partes de materia activa y
20. 5 partes de epiclorohidrina.

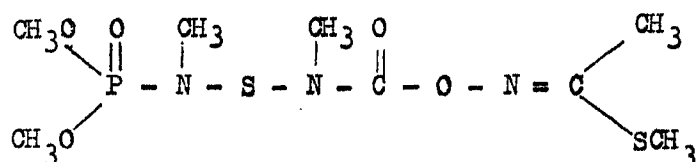
Los ejemplos que siguen sirven para aclaración más detallada del invento.

Ejemplo 1

25. Preparación de 3,7-dimetil-5-oxa-4,7,9-triaza-2,8-ditia-6-oxa-9-dimetilfosforil-deceno-(3)

5. A una solución de 15,3 g de S-metil-N-(metil-carbamoil)-oxi-tioacetamido en 100 cc de cloruro de metileno se añadieron a gotas, a temperatura de 0° C, 19,5 g de cloruro de dimetilfosforil-N-metilamidossulfonilo y a continuación 12 g de piridina. Se agitó la mezcla reaccional durante doce horas más a temperatura de 0° a 5° C y después de filtrar por succión la solución reaccional obtenida se separó por destilación el cloruro de metileno, se disolvió en benceno el producto bruto, se filtró por succión la solución bencénica y se separó por destilación el benceno. Después de cromatografiar el producto (gel de sílice 60/acetato de metilo), se obtuvo el compuesto de la fórmula
- 10.

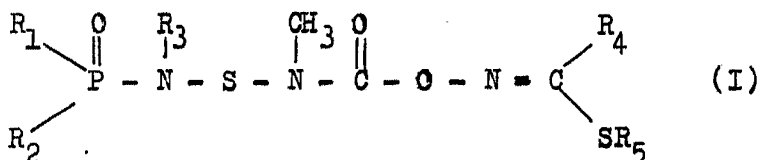
15.




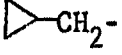

(Compuesto n° 1), con punto de fusión de 52° - 56° C.

20. Se obtienen de manera análoga, o son asequibles de manera análoga, los compuestos de la fórmula

I



25. siguientes:

Comp. nº	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	Datos físicos
2	CH ₃ O	CH ₃ O	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	n _D ²⁰ :1,5190
3	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅ O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	n _D ²⁰ :1,5133
5. 4	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅ O	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	n _D ²⁰ :1,5171
5	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅ O		CH ₃	CH ₃	n _D ²⁰ :1,5168
6	(CH ₃) ₂ N-	(CH ₃) ₂ N-	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
10. 7	CH ₃ O	CH ₃ O	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	n _D ²⁰ :1,5203
8	CH ₃ O	CH ₃ O	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	n _D ²⁰ :1,5186
9	CH ₃ O	CH ₃ O	(n)C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	
15. 10	CH ₃ O	CH ₃ O	(n)C ₄ H ₉	CH ₃	C ₂ H ₅	n _D ²⁰ :1,5142
11	CH ₃ O	CH ₃ O		CH ₃	CH ₃	n _D ²⁰ :1,5137
20. 12	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅ O		CH ₃	CH ₃	
13	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅ O	CH ₃	CH ₃	(n)C ₅ H ₁₁	
14	CH ₃ O	CH ₃ O	(n)C ₈ H ₁₇	CH ₃	CH ₃	
25. 15	CH ₃ O	(CH ₃) ₂ N-	CH ₃	CH ₃	CH ₃	

Ejemplo 2

Acción insecticida: Spodoptera littoralis,
Heliothis virescens y Dysdercus fasciatus

5. Se rociaron unas plantas de algodón con una emulsión acuosa (hecha a partir de un concentrado al 10 %, emulgible) que contenía 0,05 % del compuesto en examen.

10. Una vez seca la empañadura, se poblaron las plantas de algodón con larvas de Spodoptera littoralis o de Heliothis virescens en el estadio L₃ o con ninfas de Dysdercus fasciatus.

15. Por compuesto de examen y por especie de insecto se emplearon dos plantas y la evaluación del exterminio logrado se efectuó a las 2, 4, 8, 24 y 48 horas de la depositación de los insectos. El ensayo se realizó a 24° C y con 60 % de humedad relativa del aire.

20. Los compuestos conformes al Ejemplo 1 resultaron eficaces contra las larvas o respectivamente las ninfas de las especies Spodoptera littoralis, Heliothis virescens y Dysdercus fasciatus en esta prueba.

Ejemplo 3

Acción insecticida: Pseudococcus citri

25. Veinticuatro horas antes del comienzo del ensayo se poblaron con unos 200 individuos de la especie Pseudococcus citri unas plantas (Vicia faba) criadas en

- macetas y que se habían recortado hasta un par de hojas bien constituido. Al día siguiente se regó hasta chorrear, con una solución de ensayo que contenía 500 ppm del compuesto en examen, la cara inferior de las hojas, que ahora estaba poblada de pulgones. Por cada substancia de ensayo se emplearon dos plantas y la evaluación del exterminio logrado se realizó a las 4, 24 y 48 horas desde el principio de la prueba.
- 5.
10. Los compuestos conformes al Ejemplo 1 mostraron en esta prueba acción positiva contra los insectos de la especie Pseudococcus citri.

Ejemplo 4

Acción insecticida (sistémica): Aphis fabae

15. Se transplantaron a macetas que contenían 600 cc de tierra unas plantas de haba enraizadas y a continuación se virtieron directamente en la tierra 50 cc de una solución del compuesto en examen (obtenida a partir de un polvo al 25 % para aspersiones)
20. en concentración de 50 ppm, 10 ppm y respectivamente 1 ppm.
25. Al cabo de 24 horas se depositaron pulgones de las hojas (Aphis fabae) sobre las partes aéreas de las plantas y se encapucharon éstas con un cilindro de plástico para resguardar a los pulgones de una eventual acción de contacto o gaseosa de la substancia ensayada.

La evaluación del exterminio logrado se efectuó a las 48 y a las 72 horas del principio del ensayo. Por dosis de concentración de la substancia en ensayo se emplearon dos plantas, cada una en maceta aparte. La prueba se realizó a 25° C y con 70 % de humedad relativa del aire.

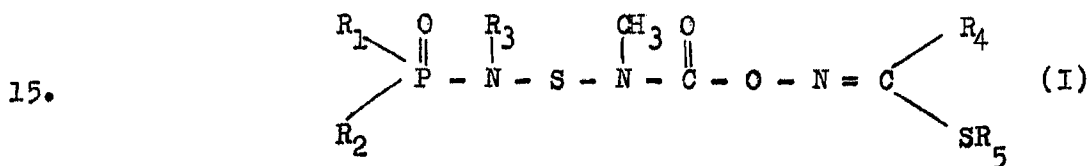
Los compuestos conformes al Ejemplo 1 mostraron en esta prueba acción sistémica positiva contra Aphis fabae.

...-

N O T A

10. Se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

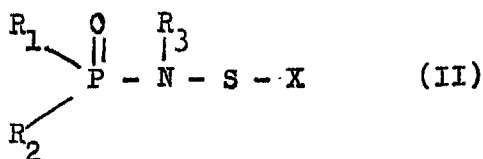
1. Procedimiento para la preparación de nuevos derivados de ácido carbamídico tio-substituido, de la fórmula general I



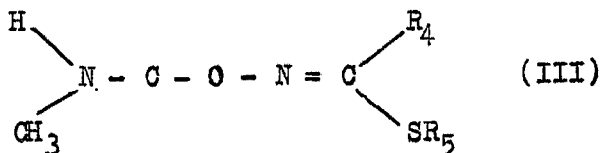
en la que

19. R_1 y R_2 significan, independientemente uno de otro, un grupo de metoxilo, etoxilo o dimetilamino,
20. R_3 significa un grupo de alquilo de C_1-C_8 , cicloalquilo de C_3-C_6 o ciclopropilmetilo,

- R_4 significa un grupo de metilo o etilo y
 R_5 significa un grupo de alquilo de C_1-C_5 ,
 que constituyen la materia activa en la composición de
 agentes para combatir, en especial insectos, caracterizado
 5. por hacerse reaccionar un compuesto de la fórmula III



10. en presencia de una base, con un compuesto de la fórmula III



(en cuyas fórmulas II y III

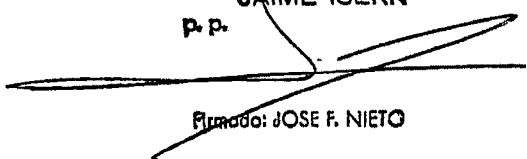
15. R_1 hasta R_5 tienen el mismo significado que se
 ha indicado antes
 X representa un átomo de halógeno).

2. Procedimiento para la preparación de nuevos
 derivados de ácido carbamídico tio-substituido:

20. Según se describe y reivindica en la presente
 memoria descriptiva que consta de 18 hojas foliadas y
 escritas a máquina por una sola cara:

Madrid, a 17 de Noviembre de 1977
 P.a.

JÁIME ISERN
 P.P.



Firmado: JOSE F. NIETO

