



ESPAÑA

(18) ES	(11) NUMERO	(19) A1
	471.280	
	(22) FECHA DE PRESENTACION	
	29-6-78	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

**PATENTE DE INVENCION**

(20) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
812.316 885.251	1-7-77 10-3-78	ESTADOS UNIDOS ESTADOS UNIDOS
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C; A01N	
(24) TITULO DE LA INVENCION		
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CARBAMATOS INSECTICIDAS.		
(71) SOLICITANTE (S)		
E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Wilmington, Delaware 19898. ESTADOS UNIDOS.		
(72) INVENTOR (ES)		
Richard Frank Sauers, de nacionalidad estadounidense.		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE		
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU.		

1

RESUMEN DE LA INVENCION

Carbamatos insecticidas, como N,N'-[[1,2-etanodil-  
bis{tio(metilimino) carboniloxi}]]bis(etanoimidotioato) de  
dimetilo para el control de insectos pestíferos pertenecien  
tes a los órdenes de lepidópteros, coleópteros y dípteros.

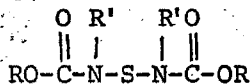
5

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a carbamatos insecticidas.

La patente belga n° 848.912, concedida el 21 de Mayo de  
1977, se refiere a compuestos de sulfuro de bis-carbamoilo  
simétricos insecticidas de la siguiente fórmula general:

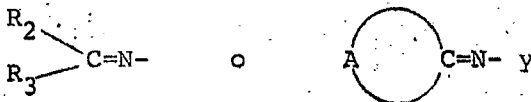
10



donde

R es

15



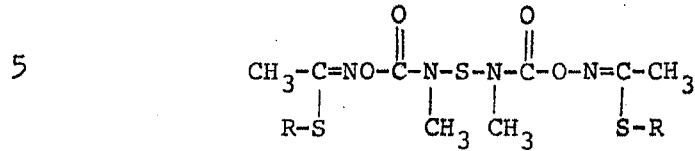
R' es alquilo de 1 a 4 átomos de carbono.

20

Entre los numerosos compuestos incluidos en la patente  
belga, se encuentran aquéllos donde R<sub>2</sub> es alquilo, opcional-  
mente sustituido con uno o más grupos alquiltio y R<sub>3</sub> es hi-  
drógeno, alquilo o alcoxi. El autor establece, sin embargo,  
que aunque los compuestos de la fórmula citada donde R<sub>2</sub> es  
un sustituyente alquiltioalquilo y R<sub>3</sub> es hidrógeno presentan  
buena actividad pesticida, su toxicidad para los mamíferos  
es inaceptablemente alta.

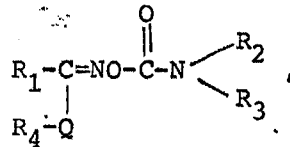
25

1 La patente estadounidense 4.004.031, concedida el 18  
de Enero de 1977, describe compuestos insecticidas de fórmula:  
mula:



donde R es un grupo alquilo de 1 a 5 átomos de carbono.

La patente estadounidense 3.576.834, concedida el 27  
de Abril de 1971, se refiere a compuestos insecticidas de  
10 la siguiente estructura:

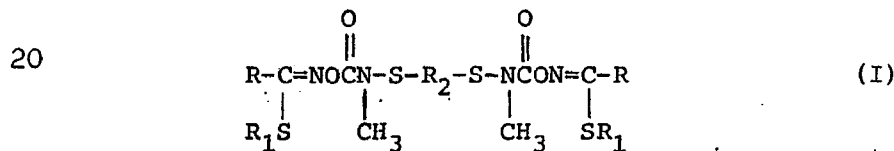


tal como metomil.

15

COMPENDIO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a compuestos de Fórmula I,  
a composiciones insecticidas que los contienen y al método  
de utilización de dichos compuestos como insecticidas:



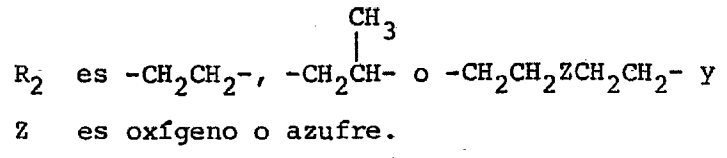
donde

R es un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada,  
de 1 a 3 átomos de carbono o  $\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ;

25

$\text{R}_1$  es un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada de

1                    1 a 3 átomos de carbono;



5                    DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Compuestos preferidos

Los compuestos preferidos por su elevada actividad insecticida son los compuestos de Fórmula I donde

R es metilo o etilo y

10                    R<sub>1</sub> es metilo.

Más preferidos por su mayor actividad insecticida son los compuestos de Fórmula I donde

R es metilo,

R<sub>1</sub> es metilo y

15                    R<sub>2</sub> es -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-.

Es específicamente preferido por su notable actividad insecticida el compuesto N,N'-{{1,2-etanodiil-bis{tio(metilimino)carboniloxi}}}}bis(etanoimidotioato) de dimetilo.

Preparación

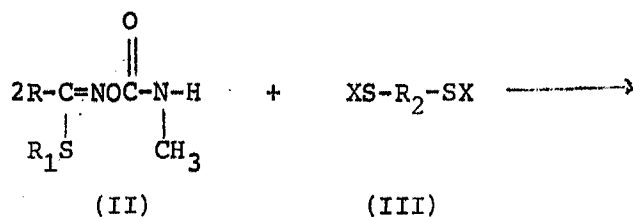
20                    Los compuestos de Fórmula I pueden prepararse, como se indica en la Operación A, por reacción de 2 moles como mínimo de un éster de un ácido N-(aminocarboniloxi)alcanimido tioico sustituido de Fórmula II con un mol de un haluro de alcanodisulfenilo de Fórmula III, en presencia de una base;

25

1

ECUACION A

5



10

donde R, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son los definidos anteriormente y X es halógeno.

15

La reacción puede llevarse a cabo en cualquier disolvente orgánico que sea inerte frente a las sustancias reaccionantes y a los productos de reacción, por ejemplo cloruro de metileno, dioxano, tetrahidrofurano, cloroformo, 1,2-dicloroetano, acetonitrilo, benceno, tolueno, los xilenos, acetona o metiletilcetona. También pueden utilizarse mezclas de estos disolventes. Puede emplearse una base que funciona como aceptor de ácido en la síntesis de los compuestos de esta invención.

20

25

El procedimiento puede llevarse a cabo a una temperatura comprendida aproximadamente entre -20° y 60°C, preferiblemente entre unos -5° y 40°C. La presión no es crítica; por razones de comodidad se prefiere la presión atmosférica.

1                    La preparación de los compuestos de Fórmula II  
utilizados como materiales de partida está descrita en  
las patentes estadounidenses 3.574.736, 3.576.834 y  
3.787.470.

5                    En los compuestos de Fórmula III, el cloro es el  
halógeno preferido por razones económicas y estos compues-  
tos pueden prepararse por una modificación adecuada de  
los métodos descritos en el Journal of Heterocyclic Che-  
mistry, 6, 629 (1969). También son conocidos los haluros  
10 de alcanosulfonilo como los de Fórmula III donde X es  
flúor, bromo o yodo y pueden prepararse por los métodos  
revisados en Synthesis, 11, 561-580 (1970).

En los ejemplos que siguen, las temperaturas se  
dan en grados centígrados.

15                    EJEMPLO 1

Etano-1,2-bis-tioacetato

A una solución de 141 g de metóxido sódico en 1 li-  
tro de etanol absoluto, bajo atmósfera de nitrógeno seco,  
se añaden gota a gota y agitando 200 g de ácido tiolacético  
20 a lo largo de un periodo de 20 minutos. Después se añaden  
229,2 g de dibromuro de etileno y la mezcla de reacción se  
calienta a reflujo durante 5 horas. Se enfría la mezcla de  
reacción, se separa por filtración el bromuro sódico y el  
etanol se separa a vacío. El residuo se recoge en éter dietí-  
25 lico, se lava con agua, se seca sobre sulfato magnésico anhi-

1 dro y el producto crudo se aísla por destilación del di-  
solvente éter dietílico. Después de recrystalizar de hexano,  
el producto, etano-1,2-bis-tiolacetato, funde a 68-70°.

EJEMPLO 2

5 Cloruro de etano-1,2-disulfenilo

Se añaden gota a gota 54 g de cloruro de sulfurilo  
a una solución de 35,6 g de etano-1,2-bis-tiolacetato en  
200 ml de cloruro de metileno a la temperatura ambiente.  
Después de agitar durante 45 minutos a la temperatura ambien  
10 te, el cloruro de metileno disolvente y los subproductos  
volátiles se separan por destilación a vacío a 0°. El pro-  
ducto amarillo, cloruro de etano-1,2-disulfenilo, funde  
a 32-34°.

EJEMPLO 3

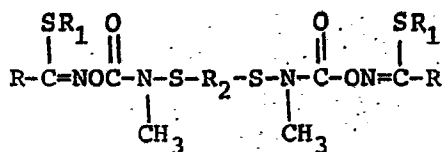
15 N,N'-[1,2-Etanodiil-bis{tio(metilimino)carboniloxi}] bis-  
(etanimidotioato de dimetilo)

Se prepara una solución de 6,5 g de éster metílico  
del ácido N-(metilaminocarboniloxi)etanimidotioico en 50 ml  
de cloruro de metileno y 2,0 ml de piridina. A esta solución  
20 se añaden gota a gota 28 g de cloruro de etano-1,2-disulfeni-  
lo disueltos en 25 ml de cloruro de metileno, agitando du-  
rante un periodo de 10 minutos. La reacción es ligeramente  
exotérmica. Después de agitar durante unas 16 horas a la  
temperatura ambiente, la mezcla de reacción se lava con  
25 agua, se seca sobre sulfato magnésico anhidro y el producto

1           crudo se aísla por destilación del cloruro de metileno  
 disolvente. Después de recristalizar de alcohol etílico,  
 seguido de recristalización de acetonitrilo, el producto,  
 N,N'-{{1,2-etanodiil-bis{tio(metilimino)carboniloxi}}}} bis-  
 5           (etanimidotioato), de dimetilo, funde a 176-179°.

Haciendo reaccionar cantidades equivalentes de  
 otros compuestos de Fórmula II con compuestos de Fórmu-  
 la III, siguiendo los procedimientos de los Ejemplos 1,  
 2 y 3, pueden prepararse los siguientes compuestos de  
 10          Fórmula I.

TABLA I



15	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>
	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -
	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -
20	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -
	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -
	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -
25	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -

1

TABLA I (continuación)

<u>R</u>	<u>R<sub>1</sub></u>	<u>R<sub>2</sub></u>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -

5

10

Formulación

Formulaciones útiles de los compuestos de Fórmula I pueden prepararse por métodos convencionales. Incluyen polvos finos, gránulos, granzas, soluciones, suspensiones, emulsiones, polvos mojables, concentrados emulsionables y similares. Muchas de estas formas pueden ser aplicadas directamente. Las formulaciones pulverizables pueden ser diluidas en medios adecuados y utilizadas a unos volúmenes de pulverización desde algunos litros a varios centenares de galones por acre. Las composiciones de gran concentración se utilizan fundamentalmente como intermediarios para nuevas formulaciones. En términos amplios, las formulaciones contienen alrededor de 1 a 99 % en peso de ingrediente activo y por lo menos uno de los siguientes ingredientes: (a) alrededor de 0 a 20 % de uno o varios agentes tensoactivos y (b) alrededor de 1 a 90 % de uno o varios diluyentes sólidos o lí-

15

20

25

1 quidos. Más específicamente, pueden contener estos ingredien-  
tes en las siguientes proporciones aproximadas:

Porcentaje en peso*			
	<u>Ingrediente</u> <u>activo</u>	<u>Diluyente(s)</u>	<u>Agente(s) ten-</u> <u>soactivo(s)</u>
5	Polvos mojables	20-90	0-74 1-10
	Suspensiones, emulsiones y soluciones oleosas (incluidos los concen- trados emulsionables)	5-50	40-95 0-15
	Suspensiones acuosas	10-50	40-84 1-20
10	Polvos finos	1-25	70-99 0-5
	Gránulos y granzas	1-95	5-99 0-15
	Composiciones concentradas	90-99	0-10 0-2

\* Ingrediente activo más por lo menos uno de los agentes  
tensoactivo o diluyente igual a 100 % en peso.

15 Naturalmente, pueden utilizarse proporciones mayores  
o menores de ingrediente activo de acuerdo con el uso a que  
se destine la composición y las propiedades físicas del  
compuesto. Algunas veces son convenientes unas mayores pro-  
porciones de agente tensoactivo a ingrediente activo que  
20 se consiguen por incorporación a la formulación o mezclando  
en tanque.

Los diluyentes sólidos típicos están descritos en la  
obra de Watkins y colaboradores, "Handbook of Insecticide  
Dust Diluents and Carriers", segunda edición, Dorland Books,  
25 Caldwell, N.J. Para los polvos mojables se prefieren los

1 diluyentes más absorbentes y los más densos para los polvos  
finos. Se encuentran descritos diluyentes y disolventes lí-  
quidos en la obra de Marsden, "Solvents Guide", segunda edi-  
ción, Interscience, New York, 1950. Para los concentrados en  
5 suspensión se prefiere una solubilidad inferior al 0,1 %;  
es preferible que los concentrados en solución sean esta-  
bles frente a la separación de fases a 0°C. En las obras  
"McCUTCHEONS Detergents and Emulsifiers Annual", McCutcheon  
Division, MC Publishing Co., Ridgewood, New Jersey, así como  
10 en la de Sisely y Wood, "Encyclopedia of Surface Active  
Agents", Chemical Publ. Co., Inc., New York, 1964, se en-  
cuentran listas de agentes tensoactivos y de las aplicacio-  
nes recomendadas. Todas las formulaciones pueden contener  
pequeñas cantidades de aditivos para reducir la formación  
15 de espuma, el apelmazamiento, la corrosión, el desarrollo  
microbiológico, etc.

Los métodos de preparación de estas composiciones son  
muy conocidos. Las soluciones se preparan simplemente mez-  
clando los ingredientes. Las composiciones sólidas finas  
20 se preparan mezclando y habitualmente moliendo, por ejemplo  
en un molino de martillos o de energía fluida. Las suspen-  
siones se preparan por molienda en mojado (véase, por ejem-  
plo, la patente estadounidense 3.060.084 de Littler). Los  
gránulos y granzas pueden prepararse pulverizando el material  
25 activo sobre portadores granulados preformados o por técnicas

1 de aglomeración.

Véase J.E. Browning, "Agglomeration", Chemical Engineering, 4 de Diciembre de 1967, pág. 147ff y "Perry's Chemical Engineer's Handbook", cuarta edición, McGraw-Hill, N.Y., 1963, págs. 8-59ff.

5 Para más información relativa a la técnica de la formulación, véanse por ejemplo las siguientes referencias:

J.B. Buchanan, patente estadounidense 3.576.834 de 27 de Abril de 1971, columna 5, línea 36 a columna 7, línea 70 y Ejemplos 1-4, 17, 106, 123-140.

10 R.R. Shaffer, patente estadounidense 3.560.616, 2 de Febrero de 1971, columna 3, línea 48 a columna 7, línea 26 y Ejemplos 3-9, 11-18.

E. Somers, "Formulation", capítulo 6 en Torgeson, "Fungicides", volumen I, Academic Press, New York, 1967.

EJEMPLO 4

Polvo mojable

N,N'-{{1,2-etanodil-bis{tio(metilimino) carboniloxi}}}}bis(etanimidotioato) de dimetilo	40,0 %
20 Diocilsulfosuccinato sódico	1,5 %
Ligninsulfonato sódico	3,0 %
Metilcelulosa de baja viscosidad	1,5 %
Atapulgita	54,0 %

25 Los ingredientes se mezclan bien, se pasan por un molino neumático para producir un tamaño medio de partícula

1 : inferior a 15 micras, se mezclan de nuevo y se tamizan por un tamiz n° 50 de las Normas de Estados Unidos (aperturas de 0,3 mm) antes de envasarlo.

5 Todos los compuestos de la invención pueden ser formulados de la misma manera.

EJEMPLO 5

Polvo mojable

	N,N'-{{1,2-Etanodiil-bis{tio(metilimino)-carboniloxi}}bis(etanimidotioato) de dimetilo	50,0 %
10	Alquilnaftalensulfonato sódico	2,0 %
	Metilcelulosa de baja viscosidad	2,0 %
	Tierra de diatomeas	46,0 %

15 Los ingredientes se mezclan, se muelen groseramente a martillos y después se muelen neumáticamente para producir partículas de ingrediente activo prácticamente todas ellas de un tamaño inferior a 10 micras de diámetro. El producto se vuelve a mezclar antes de envasarlo.

EJEMPLO 6

Polvo mojable

20	N,N'-{{1,2-Etanodiil-bis{tio(metilimino)-carboniloxi}}bis(etanimidotioato) de dimetilo	65,0 %
	Eter dodecilfenólico de polietilenglicol	2,0 %
	Ligninsulfonato sódico	4,0 %
	Silicoaluminato sódico	6,0 %
25	Montmorillonita (calcinada)	23,0 %

1            Los ingredientes se mezclan bien. Después se agrega  
el agente tensoactivo líquido pulverizándolo sobre los in-  
gredientes sólidos en la mezcladora. Después de moler en  
5            un molino de martillos para producir partículas práctica-  
mente todas ellas de un tamaño inferior a 100 micras, el ma-  
terial se vuelve a mezclar y se tamiza por un tamiz n° 50  
de las Normas de Estados Unidos (aperturas de 0,3 mm) y se  
envasa.

EJEMPLO 7

10

Suspensión acuosa

N,N'-[[1,2-Etanodil-bis(tio(metilimino)- carboniloxi)]]bis(etanimidotioato) de dimetilo	25,0 %
Atapulgita hidratada	3,0 %
Ligninsulfonato cálcico crudo	10,0 %
15    Dihidrógeno-fosfato sódico	0,5 %
Agua	61,5 %

Los ingredientes se muelen juntos en un molino de bo-  
las o rodillos hasta que las partículas sólidas se han redu-  
cido a diámetros inferiores a 10 micras.

20

EJEMPLO 8

Suspensión oleosa

N,N'-[[1,2-Etanodil-bis(tio(metilimino)- carboniloxi)]]bis(etanimidotioato) de dimetilo	25,0 %
Hexaoleato de polioxietilensorbitol	5,0 %
25    Aceite hidrocarbonado altamente alifático	70,0 %

1. Los ingredientes se muelen juntos en un molino de arena hasta que las partículas sólidas se han reducido a un tamaño inferior a unas 5 micras. La suspensión espesa resultante puede ser aplicada directamente pero preferiblemente se aplica después de haberla extendido con aceite o emulsionado en agua.

EJEMPLO 9

Gránulos

Polvo mojable del Ejemplo 4 10,0 %  
10 Gránulos de atapulgita (tamiz n°20-40 de las Normas Estadounidenses, 084-0,42 mm) 90,0 %

Una suspensión de polvo mojable que contiene 50 % de sólidos se pulveriza sobre la superficie de gránulos de atapulgita en una mezcladora doble cónica. Los gránulos se secan y envasan.

15

EJEMPLO 10

Granzas extruídas

N,N'-[[1,2-Etanodiil-bis(tio(metilimino)-  
carboniloxil)]]bis(etanimidotiato) de  
dimetilo 25,0 %  
20 Sulfato sódico anhidro 10,0 %  
Ligninsulfonato cálcico crudo 5,0 %  
Alquilnaftalensulfonato sódico 1,0 %  
Bentonita cálcica/magnésica 59,0 %

Los ingredientes se mezclan, se muelen a martillos y después se humedecen con alrededor del 12 % de agua. La

25

1 mezcla se extruye como cilindros de unos 5 mm de diámetro  
que se cortan para producir granzas de unos 3 mm de longi-  
tud. Estas pueden ser machacadas hasta que atraviesan un  
tamiz del n° 20 de las Normas Estadounidenses (aperturas  
5 de 0,84 mm). Los gránulos retenidos sobre un tamiz del n°  
40 (aperturas de 0,42 mm) pueden ser envasados para uso y  
los finos reciclados.

EJEMPLO 11

Concentrado de gran potencia

10	N,N'-[[[1,2-Etanodiil-bis{tio(metilimino)car- boniloxi}]]] bis(etanimidotioato) de dimetilo	98,5 %
	Aerogel de sílice	0,5 %
	Sílice fina sintética amorfa	1,0 %

15 Los ingredientes se mezclan y se muelen en un molino  
de martillos para producir un concentrado de gran potencia  
del que prácticamente la totalidad atraviesa un tamiz del  
n° 50 de las Normas Estadounidenses (aperturas de 0,3 mm).  
Este material puede ser formulado después de diversas maneras.

EJEMPLO 12

Polvos finos

20	Concentrado de gran potencia del Ejemplo 11	25,4 %
	Pirofilita pulverizada	74,6 %

Los ingredientes se mezclan bien y se envasan para  
su uso.

1

EJEMPLO 13

Concentrado emulsionable

5

N,N'-[[[1,2-Etanodiil-bis{tio(metilimino) carboniloxi}]]bis(etanimidotiato) de dimetilo	20,0 %
Clorobenceno	74,0 %
Monoestearato de sorbitano y condensados del mismo con polioxietileno	6,0 %

Los ingredientes se combinan y agitan para producir una solución que puede ser emulsionada en agua para su aplicación.

10

EJEMPLO 14

Concentrado emulsionable

15

N,N'-[[[1,2-Etanodiil-bis{tio(metilimino) carboniloxi}]]bis(etanimidotiato) de dimetilo	10,0 %
Mezcla de sulfonatos solubles en aceite y éteres polioxietilénicos	10,0 %
Xilenos	80,0 %

Los ingredientes se combinan y agitan calentando suavemente para acelerar la disolución. En la operación de embalaje se incluye un filtro de malla fina para garantizar la ausencia de cualquier material extraño no disuelto en el producto.

20

Uso

Los compuestos de esta invención son útiles para el control de los insectos perjudiciales en agricultura.

25

Como se demuestra en los Ejemplos 16 a 18 dados más

1           adelante, con una formulación que contiene un compuesto  
de Fórmula I se consiguen mejores propiedades insecticidas  
residuales además de disminuir la fitotoxicidad.

5           Estos compuestos controlan fácilmente los insectos  
pestíferos pertenecientes a órdenes como lepidópteros, coleóp-  
teros y dípteros. Más específicamente, entre los insectos  
controlados por los compuestos de esta invención se encuen-  
tran, aunque no de forma exhaustiva, los siguientes: gusano  
de la cápsula del algodón (Heliothis zea), gusano del capullo  
10 del tabaco (Heliothis virescens), gusano de la esciara del  
sur (Spodoptera eridania), esciara de la remolacha (Spodoptera  
exigua), saltador de la soja (Pseudoplusia includens), esca-  
rabajo mejicano de la judía (Epilachna varivestis), y mosca  
doméstica (Musca domestica).

15           Los insectos son controlados por aplicación de los  
compuestos al lugar de la infestación, al área que ha de ser  
protegida o a las pestes propiamente dichas. Para el control  
de los insectos en los cultivos agrícolas, generalmente se  
aplica un compuesto de Fórmula I al follaje o a otras partes  
20 de las plantas que están infestadas o que han de ser prote-  
gidas. Las cantidades efectivas a aplicar dependen de las  
especies que han de ser controladas, de su fase vital, de  
su tamaño y localización, de la cantidad de lluvia, de la  
época del año, de la humedad, de la temperatura, del tipo  
25 de aplicación y de otras variables. En general, pueden ser

1. necesarios de 0,1 a 10 kg/Ha para el control de los insectos en agricultura, siendo suficientes en muchas situaciones unas proporciones de 0,2 a 4 kg/Ha. En las operaciones en campo a gran escala, generalmente se utilizan unas proporciones del orden de 0,25 a 2 kg/Ha.

5 Los compuestos de esta invención generalmente se utilizan en formulación con un vehículo que comúnmente contiene aceite o agua. Las aplicaciones pueden realizarse con suspensiones concentradas o diluídas del insecticida en el vehículo. Algunos usuarios pueden preferir las aplicaciones de volumen reducido utilizando dispersiones que contienen alrededor del 20 % del ingrediente activo mientras que otros pueden preferir las suspensiones diluídas que contienen solamente 25 ppm en aplicaciones de gran volumen.

15 Los compuestos de esta invención presentan notables ventajas sobre los compuestos de la técnica anterior; por ejemplo, se requieren menos aplicaciones para conseguir un nivel dado de control de los insectos debido a esta acción insecticida residual claramente más prolongada. El uso de menor número de aplicaciones se traduce en una mayor economía para el agricultor y en una menor diseminación del insecticida en el ambiente. Una ventaja adicional es su menor fitotoxicidad para el algodón.

20 Convencionalmente, los compuestos son incorporados a una formulación de forma conocida, con incorporación de

25

1 otros componentes como (a) agentes tensoactivos, (b) dilu-  
yentes, (c) aditivos para reducir la espuma o la corrosión  
o (d) preservativos para controlar el crecimiento microbio-  
lógico.

5 Los compuestos de esta invención deben mezclarse con  
fungicidas, bactericidas, acaricidas, nematocidas, otros  
insecticidas u otros compuestos biológicamente activos,  
con objeto de conseguir los resultados deseados con un  
gasto mínimo de tiempo, esfuerzo y material. Las cantidades  
10 de estos materiales biológicamente activos agregadas por  
cada parte en peso de la composición de esta invención pue-  
den variar entre 0,05 y 25 partes en peso. Los agentes ade-  
cuados de este tipo son muy conocidos por los expertos en  
este campo. A continuación citamos algunos de ellos:

15 Fungicidas:

2-bencimidazolcarbamato de metilo

disulfuro de tetrametiltiuram (thiuram)

acetato de n-dodecilguanidina (dodine)

etilen-bis-ditiocarbamato de manganeso (maneb)

20 1,4-dicloro-2,5-dimetoxibenceno (chloroneb)

1-(butilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo  
(benomyl)

N-triclorometiltiotetrahidroftalimida (captan)

N-triclorometiltioftalimida (folpet)

25

1 : Bactericidas:

sulfato de cobre tribásico

sulfato de estreptomina

Acaricidas:

5 ácido seneciico, éster con 2-sec-butil-4,6-dinitrofenol  
(Morocide<sup>(R)</sup>)

6-metil-1,3-ditiolo{4,5-b}quinoxalin-2-ona (Morestan<sup>(R)</sup>)

4,4'-diclorobencilato de etilo (Folbex<sup>(R)</sup>)

1,1-bis(p-clorofenil)-2,2,2-tricloroetano (Kelthane<sup>(R)</sup>)

10 bis(pentacloro-2,4-ciclopentadien-1-ilo) (Pentac<sup>(R)</sup>)

hidróxido de triciclohexilestaño (cyhexatin).

Nematocidas:

1-(dimetilcarbamoil)-N-(metilcarbamoiloxi)tioformimidato  
de S-metilo (oxamyl)

15 1-carbamoil-N-(metilcarbamoiloxi)tioformimidato de S-metilo  
ácido N-isopropilfosforamídico, diéster O-etil-O'-{4-(metil-  
tio)-m-tolílico} (fenamiphos).

Insecticidas:

20 ácido metilcarbámico, éster con 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-  
benzofuranol (Furadan<sup>(R)</sup>)

ácido O-{2,4,5-tricloro- $\alpha$ -(clorometil)bencil}fosfórico,  
éster O',O'-dimetílico (tetrachlorvinphos)

O-(4-nitrofenil)fenilfosfonotioato de O-etilo (EPN)

octaclorocanfeno (toxaphene)

25 4-cloro- $\alpha$ -(1-metiletil)bencenoacetato de ciano(3-fenoxifenil)-

- 1 metilo (Pydrin<sup>TM</sup>)  
(+)-cis,trans-3-(2,2-dicloroetenil)-2,2-dimetilciclopro-  
panocarboxilato de (3-fenoxifenil)metilo (Ambush<sup>(R)</sup>)  
dl-cis,trans-crisantemato de 3-fenoxibencilo (phenothrin)  
5 ácido 2-mercaptosuccínico, éster dietílico, S-éster con  
ácido tionofosfórico, éster dimetílico (malathion),  
ácido fosforotioico, éster O,O-dimetílico, O-p-nitrofeníli-  
co (methyl parathion)  
ácido metilcarbámico, éster con  $\alpha$ -naftol (carbaryl)  
10 N-(metilaminocarboniloxi)etanoimidotioato de metilo  
(methomyl)  
N'-(4-cloro-o-tolil)-N,N-dimetilformamidina (chlordimeform)  
O-(2-isopropil-4-metil-6-pirimidil)fosforotioato de O,O-  
dietilo (Diazinon<sup>(R)</sup>)  
15 acetilfosforamidotioato de O,S-dimetilo (acephate)  
fosforamidotioato de O,S-dimetilo (methamidophos)

EJEMPLO 15

Solamente el follaje de unas plantas de frijol rojo  
en la fase de dos hojas se rocía hasta chorrear con disper-  
siones acuosas de N,N'-[[1,2-etanodiil-bis{tio(metilimi-  
20 no)carboniloxi}}]bis(etanimidotioato) de dimetilo (I), a  
las diluciones indicadas. Las rociadas contienen Duponol  
L-144-WDG (agente tensoactivo a base de oleilacetato sulfo-  
nado) a una concentración de 1:3000. Después de secar, se  
25 separa una sola hoja de cada planta tratada y se coloca en

1 una placa Petri de 20 x 100 mm, provista de tapa, que con-  
tiene un papel de filtro humedecido y 10 laryas de la escia-  
ra del sur (LES) de 13 mm de longitud aproximadamente. El  
ensayo se realiza por duplicado. La mortalidad de los insectos  
5 se evalúa dos días más tarde y está registrada a conti-  
nuación.

<u>Tratamiento</u>	<u>Concentra- ción (% IA)</u>	<u>% de mortalidad de las LES a los 2 días</u>
I	0,01	100
	0,005	100
	0,0025	75
Control sin tratar	-	0

EJEMPLO 16

Las plantas procedentes del ensayo descrito en el  
Ejemplo 1 se mantienen en un invernadero a  $77 \pm 2^{\circ}\text{F}$   
15 ( $25 \pm 1,1^{\circ}\text{C}$ ) y a una humedad relativa de  $53 \pm 5\%$ , durante  
7 días. Transcurrido este periodo de tiempo, la hoja coti-  
ledonaria residual de cada planta de soja se coloca indi-  
vidualmente en una placa Petri con larvas de la esciara del  
sur como se ha descrito anteriormente. De nuevo se determi-  
20 na la mortalidad de los insectos dos días más tarde, encon-  
trándose los resultados en la siguiente tabla.

<u>Tratamiento</u>	<u>Concentración (% IA)</u>	<u>% de mortalidad de las LES a los 2 días</u>
I	0,01	100
	0,005	95
	0,0025	50
Control sin tratar	-	0

EJEMPLO 17

Unas plantas de algodón de aproximadamente 22 cm de altura, con 3 o 4 hojas verdaderas, se rocían hasta cho-  
rrrear con una dispersión acuosa de N,N-[[1,2-etanodiii-bis  
{tio(metilimino)carboniloxi}]]bis(etanimidotioato) de dime-  
tilo (I), a una concentración de 0,05 %. La rociada contie-  
ne Duponol N-144-WDG a una concentración de 1:3000. Otra  
serie de plantas se trata de forma similar con methomyi.  
Los daños causados a las plantas se evalúan 6 días después  
del tratamiento, encontrándose los resultados a continua-  
ción.

<u>Tratamiento</u>	<u>Clasificación de los daños*</u>
I	ligeras trazas
methomyl	3

\*escala: 0 = ningún daño

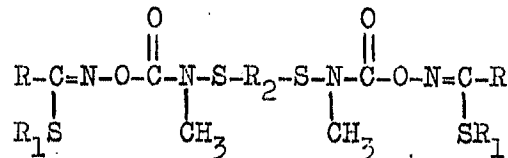
10 = planta destruída.

Habiendo descrito la invención, se considera como una novedad y, por lo tanto reclamamos como de nuestra propiedad lo contenido en las siguientes:

1. En resumen, la Patente de invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

5 1.- Un procedimiento para la preparación de carbamatos insecticidas de fórmula:



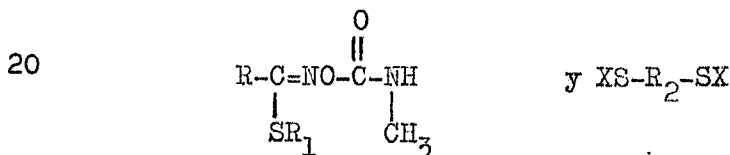
donde

10 R es alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 3 átomos de carbono o metoximetilo;

R<sub>1</sub> es alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 3 átomos de carbono;

15 R<sub>2</sub> es  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$  o  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ZCH}_2\text{CH}_2$  y Z es O o S

cuyo procedimiento comprende hacer reaccionar, en un disolvente orgánico, una base y los compuestos de fórmula:

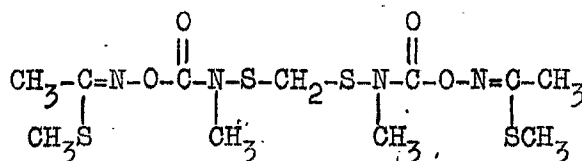


donde X es un átomo de halógeno y R, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son los definidos anteriormente.

25 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde R es metilo o etilo y R<sub>1</sub> es metilo.

1           3.- Un procedimiento según la reivindicación 2,  
donde R es metilo y R<sub>2</sub> es -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-.

4.- Un procedimiento según la reivindicación 3,  
donde el nombre del compuesto obtenido es N,N'-  
5 etanodiil-bis {tio(metilimino)carboniloxi}}bis-(etanimi-  
dotioato) de dimetilo y su fórmula:



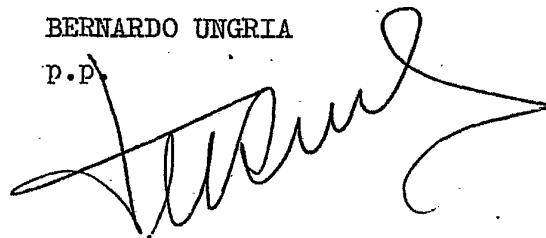
10           5.- Se reivindica por último como objeto sobre  
el que ha de recaer la patente de invención que se so-  
licita por: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CAR-  
BAMATOS INSECTICIDAS.

15           Todo conforme queda descrito y reivindicado en  
la presente memoria descriptiva, que consta de veinti-  
seis páginas mecanografiadas.

Madrid, 29 de junio de 1.978

BERNARDO UNGRIA

P.P.



20

25