

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



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

11	NÚMERO	10
22	FECHA DE PRESENTACION	
	11 OCT. 1978	

(Case 5-11371/1+2/-)

474.114

PATENTE DE INVENCION

50	PRIORIDADES:	52	FECHA	53	PAIS
51	NÚMERO				
	12456/77		12 Octubre 1.977		Suiza
	3961/78-9		13 Abril 1.978		Suiza

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			A01N / C07C		

54	TITULO DE LA INVENCION
	"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COMPUESTOS DERIVADOS DE BIS--(ACIDO-O-IMINO-N-METIL-CARBAMICO)-N, N'-DISULFURO"

71	SOLICITANTE (S)
	CIBA-GEIGY AG

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	BASILEA (Suiza)

55	INVENTOR (ES)
	Dr. Jozef Drabek

72	TITULAR (ES)
	CIBA-GEIGY AG

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

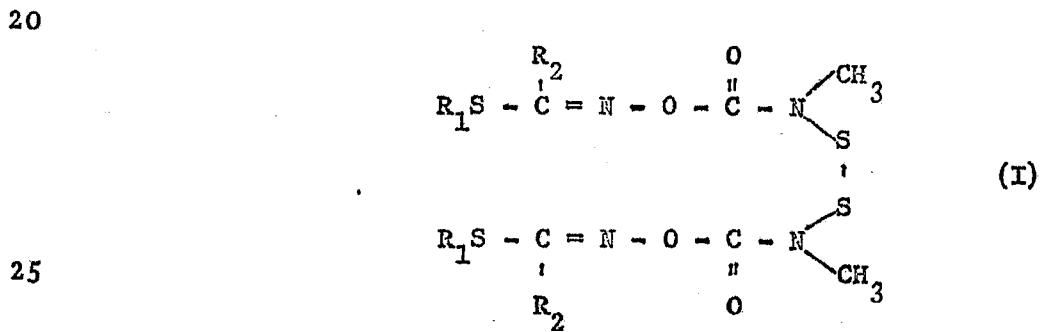
MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a nue
 vos derivados de bis-(ácido O-imino-N-metil-carbámico)-
 -N,N'-disulfuro pesticidamente activos, a un procedimien-
 to para su producción, a las composiciones pesticidas que
 5 comprenden estos derivados como ingrediente activo y al
 empleo de dichos derivados en el control de pestes.

Se conocen derivados de bis-(ácido
 O-imino-N-metil-carbámico)-N,N'-monosulfuro - vease por
 10 ejemplo la patente británica nº 1.486.969.

De conformidad con el presente inven-
 to se proporcionan nuevos derivados de disulfuro del ti-
 po citado que son especialmente apropiados para el con-
 trol de pestes y, mas concretamente, para el control de
 15 pestes de mieses en desarrollo y otros cultivos de plan-
 tas.

Los derivados de bis-(ácido O-imino-N-
 metil-carbámico)-N,N'-disulfuro del presente invento tie-
 nen la fórmula I



en donde

R₁ es alquilo de C₁-C₃ o alilo y
 R₂ es metilo, aminocarbonilo, metilaminocarbonilo o
 30 dimetilaminocarbonilo.

De conformidad con el presente inven-

to se ha descubierto ahora que los compuestos de la fórmula I poseen propiedades insecticidas excelentes. En particular exhiben un elevado grado de actividad insecticida -
5 contra una variedad de pestes por insectos, por ejemplo del orden de Lepidoptera y Colleoptera, que causan perjuicios a las plantas, especialmente plantas de algodón.

Así pues, todos los compuestos de la fórmula I aquí descritos se ha encontrado que son altamente efectivos contra las pestes de, por ejemplo, las especies de *Spodoptera littoralis*, *heliolithis virescens*, *Dysdercus fasciatus*, *Leptinotarsa decemlineata* y/o *Anthonomus grandis*. Además en el caso de compuestos de la fórmula I, en donde: R_1 es alquilo de C_1-C_3 , de preferencia metilo o etilo, y especialmente estos compuestos en donde adicionalmente R_2 es metilo o aminocarbonilo, esta actividad se
10 caracteriza por ser persistentes durante prolongados periodos de tiempo. Por este motivo de conformidad con el presente invento se prefieren estos compuestos.

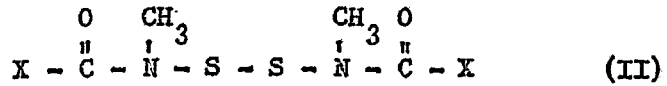
En adición de cuanto precede se ha descubierto, sorprendentemente, que los compuestos de la fórmula I, al contrario, por ejemplo, que sus monosulfuros análogos conocidos, poseen también propiedades acaricidas y son efectivos, por ejemplo, contra una variedad de ácaros de plantas, por ejemplo de la familia *Tetranychidae*.

De conformidad con cuanto antecede el presente invento proporciona también un método para controlar pestes por insectos y acaridos en un lugar, cuyo método comprende aplicar a dicho lugar un compuesto de la fórmula I tal como se describe en esta descripción. De
25 preferencia este lugar es un cultivo agrícola u hortícola y mas preferentemente un cultivo de algodón.

De conformidad con otro aspecto del presente invento se proporciona también un procedimiento para la producción de compuestos de la fórmula I, cuyo procedimiento comprende hacer reaccionar un compuesto de la fórmula

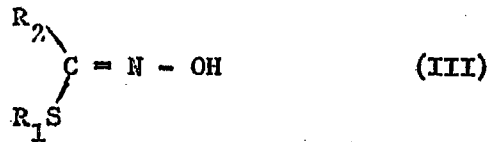
5

II



en donde X es halógeno, con un compuesto de la fórmula III

10



en donde

15

R_1 y R_2 tienen el significado antes indicado para la fórmula I, llevándose a cabo dicha reacción en presencia de una base.

20

El procedimiento anterior se lleva a cabo, de preferencia, a una temperatura comprendida entre -50° y $+100^\circ C$, mas preferentemente entre -10° y $+50^\circ C$, a presión normal y en presencia de uno o mas disolventes y/o diluyentes inertes frente a los reactivos.

25

Las bases apropiadas para utilizarse en el procedimiento del invento incluyen las aminas terciarias tal como trialquilaminas, piridina y dialquilanilinas; los hidroxidos, óxidos, carbonatos y bicarbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos; así como alcoholatos de metal alcalino tal como potasio-t-butolato y metilato sódico.

30

Los disolventes y diluyentes apropiados

incluyen éteres y compuestos etéreos tal como éter dietílico, éter di-isopropílico, dioxano y tetrahidrofurano; hidrocarburos alifáticos y aromáticos tal como benceno, tolueno y xilenos; y cetonas tal como acetona, metiletilcetona y ciclohexanona. Los materiales de partida de las fórmulas II y III son conocidos (véase por ejemplo la patente belga nº 717.705 y patente estadounidense nº 3.987.096) o pueden producirse de modo análogo al de los compuestos conocidos.

5

10

De conformidad con el presente invento los compuestos de la fórmula I pueden aplicarse solos o, tal como es práctica común en el arte, en combinación con diluyentes apropiados y/o vehículos como composiciones pesticidas.

15

Los vehículos apropiados y los diluyentes son conocidos en el arte y pueden ser sólidos o líquidos. Con fines prácticos, y en particular cuando se utilizan diluyentes líquidos o vehículos líquidos, estas composiciones incluirán también, normalmente, un agente tensoactivo.

20

De conformidad con la práctica usual en el arte estas composiciones pueden incluir otros aditivos tal como agentes dispersantes, agentes humectantes, espesantes, ligantes, fertilizantes y/o ingredientes activos adicionales. El empleo de ingredientes activos adicionales, por ejemplo insecticidas o acaricidas adicionales será apropiado cuando se desea ampliar el espectro de actividad de la composición o adaptar la composición para que se acomode a circunstancias particulares.

25

30

Los ingredientes activos adicionales apropiados incluyen los compuestos de organo-fosforo conocidos como pesticida-

mente efectivos, nitrofenoles y derivados de nitrofenol, ureas, derivados de piretrinoide, carbamatos hidrocarburos clorados.

5 Los compuestos de la fórmula I pueden adoptar cualquiera de las formas de composición comúnmente conocidas en el arte, por ejemplo como polvos, emulsiones y concentrados de emulsión, granulados, polvos humectables, pastas, dispersiones, aerosoles y soluciones.

10 Las composiciones pesticidas de conformidad con el invento pueden contener de 0,1 a 9,5% en peso, de preferencia de 0,5 a 80% en peso, de compuesto de la fórmula I.

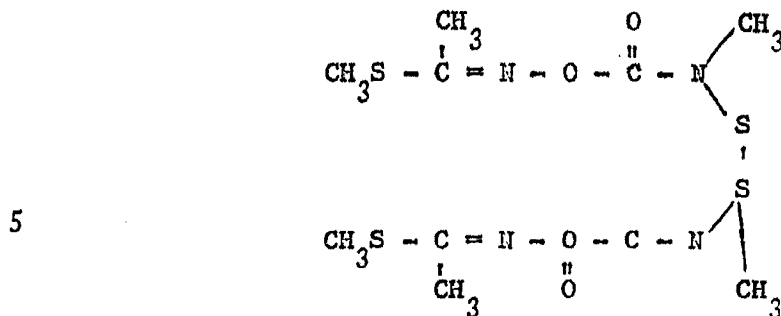
15 Los ejemplos que siguen ilustran el presente invento.

EJEMPLO 1

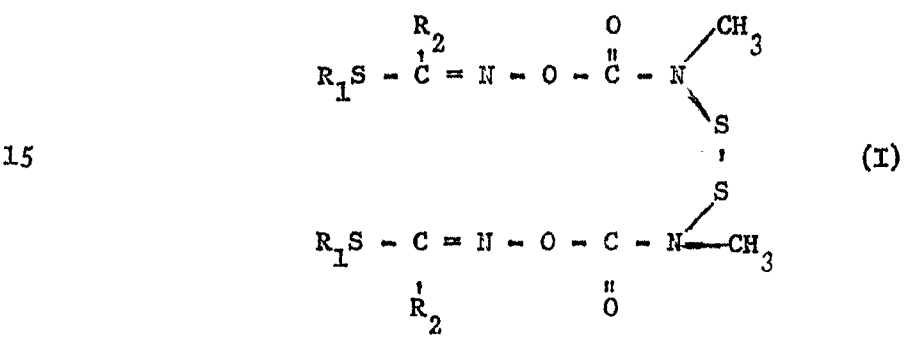
Preparación de bis-(O-(ácido 1-metiltio-etilidenimino)-N-metilcarbanico)-N,N'-disulfuro

20 Se disolvió con agitación y a la temperatura del ambiente en 120 cc de tolueno 8,1 g de bis-(N-metilcarbamoilfluoruro)-disulfuro junto con 7,9 g de 1-metilmercapto-acetaldoxima. A la solución obtenida se instiló 7,6 g de trietilamina y se agitó la mezcla reaccional durante 16 horas a la temperatura del ambiente y luego durante 2 horas mas a 45°C. Después de enfriamiento se filtró la mezcla reaccional bajo succión y se separó por destilación el tolueno del filtrado. Después de la redistilación del bis-(O-(ácido 1-metiltio-etilidenimino)-N-metilcarbanico)-N,N'-disulfuro de la fórmula

30



10 se obtuvo un fluido amarillo viscoso (n_D^{40} : 1,5789).
 De modo análogo se obtuvieron los compuestos de la fórmula I siguientes:



20

Compuesto nº	R ₁	R ₂	Datos físicos
2	C ₂ H ₅	CH ₃	n_D^{40} : 1.5672
3	n-C ₃ H ₇	CH ₃	n_D^{40} : 1.5590
4	i-C ₃ H ₇	CH ₃	n_D^{40} : 1.5542
5	CH ₂ =CH-CH ₂	CH ₃	n_D^{20} : 1.5858
6	CH ₃	-CONH ₂	f. 152°C (descomp.)

25

30

Compuesto nº	R ₁	R ₂	Datos físicos
7	CH ₃	-CONHCH ₃	
8	CH ₃	-CON(CH ₃) ₂	f. : 180-183°C

5

EJEMPLO 2.

Actividad insecticida de envenenamiento estomacal y por
contacto

10

Se preparó, a partir de un polvo humec-
table al 25%, una solución acuosa conteniendo 500 ppm del
compuesto que ha de probarse. Luego se rociaron plantas
de algodón o patateras con la solución de prueba hasta que
gotearon. Después de secarse se infestaron las patateras
con larvas de las especies:

15

- a) *Leptinotarsa decimlineata* (L3 instar), y las plantas
de algodón con larvas de las especies:
- b) *Heliothis virescens* (L3/L4 instar)
- c) *Spodoptera littoralis* (L3 instar) o
- d) *Dystercus fasciatus* (L3 instar),
- o con insectos adultos de la especie:
- e) *Antohonomus grandis*.

20

Se examinó a continuación las plantas
a intervalos de 2, 4, 24 y 48 horas y se estimó el porcenta-
je de larvas/insectos muertos.

25

En el caso en que se obtuvo el 100%
de mortalidad después de 48 horas, se reinfestaron las
plantas con larvas o insectos frescos y se estimó de nue-
vo el porcentaje de mortalidad a intervalos de 2, 4, 24
y 48 horas después de la reinfestación.

30

Quando se obtuvo de nuevo el 100% de

Las hojas infectadas se examinaron, 24 horas y 7 días después de rociarse, por medio de un microscopio binocular y se estimó el porcentaje de adultos y larvas muertos (todas etapas móviles).

5 Se utilizó una planta infectada por cada especie en cada concentración de prueba y las plantas se mantuvieron durante el curso de la prueba en compartimentos de invernadero a una temperatura de 25°C y a una humedad relativa del 60%.

10 Los compuestos de conformidad con el ejemplo I exhibieron, en la prueba anterior, una actividad planta-mitocida positiva.

EJEMPLO 4

Preparación de composiciones pesticidas

15 A continuación se ilustran métodos estándar con los que pueden prepararse composiciones pesticidas de conformidad con el presente invento. Todas las partes se expresan en peso.

a) polvo:

20 2 partes de un compuesto de la fórmula I se mezcla y molitura con

1 parte de ácido silícico altamente dispersado y 97 partes de talco.

b) Concentrado de emulsión I

25 20 partes de un compuesto de la fórmula I en 70 partes de xileno se combinaron con

10 partes de un agente emulgente constituido por una mezcla de un éter de arilfenilpoliglicol y la sal cálcica del ácido dodecibencilsulfónico.

30 El concentrado de emulsión obtenido puede diluirse subsiguientemente con agua para ofrecer una

emulsión lechosa de la concentración deseada.

Concentrado de emulsión II

5 a 30 partes de un compuesto de la fórmula I se disuelven
en una mezcla constituida por

5 30 partes de dibutilftalato,
10 partes de "Solvent 200" (un destilado de petroleo alta-
mente aromático y de baja viscosidad) y
15 a 35 partes de "Dutrex 238 fC" (un destilado de petro-
leo altamente aromático y viscoso, efectuandose la mez-
10 cla mediante agitación a la temperatura del ambiente.
A continuación la solución obtenida se combina con
10 partes de un emulgente constituido por aceite de rici-
no-eter poliglicólico y la sal cálcica de ácido dodecil-
bencilsulfónico.

15 El concentrado obtenido puede diluirse
con agua para proporcionar una emulsión lechosa de la con-
centración deseada.

d) Polvo humectable

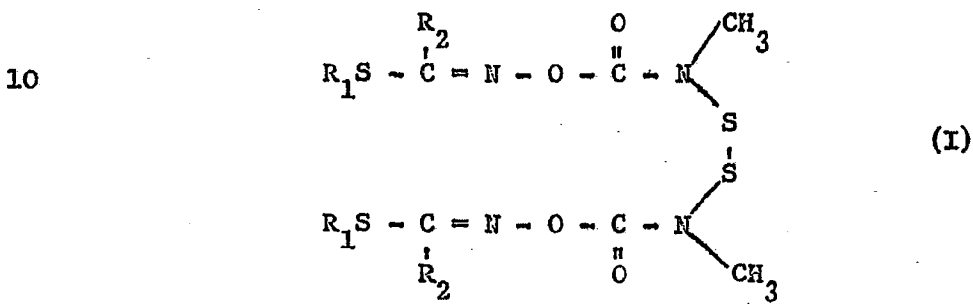
5 a 30 partes de un compuesto de la fórmula I se mezclan
20 íntimamente en un aparato mezclador con
5 partes de ácido silícico (K320) y
55 a 80 partes de kaolin (B24) y una mezcla de agentes dis-
persantes constituida por
5 partes de lauril-sulfonato sódico y
25 5 partes de un éter de alquil-aril-poliglicol.
A continuación se moltura la mezcla obtenida y/o se pasa
por rodillos para obtener un tamaño de partícula medio de
5-15 milimicras. El polvo resultante puede suspenderse en
agua.

30

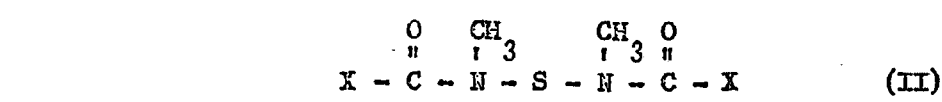
REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

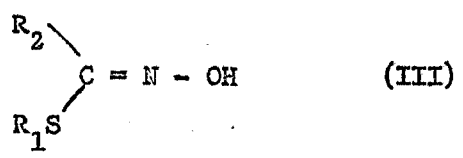
5 1.- Un procedimiento para la producción de compuestos derivados de bis-(ácido -O-imino-N-metilcarbámico)-N,N'-disulfuro, de la formula general I



en donde
R₁ es alquilo de C₁-C₃ o alilo y
R₂ es metilo, aminocarbonilo, metilaminocarbonilo o dimetilaminocarbonilo,
que constituye la materia activa en la obtención de agentes insecticidas y acaricidas, caracterizado porque comprende hacer reaccionar un compuesto de la formula II



25 en donde X es halógeno, con un compuesto de la fórmula III



30 en donde

R_1 y R_2 tienen el significado antes indicado, llevándose a cabo dicha reacción en presencia de una base.

5 2.- Un procedimiento para la producción de compuestos derivados de bis-(ácido-O-imino-N-metilcarbámico)-N,N'-disulfuro.

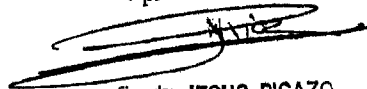
Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 13 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a

10

P.a. JAIME ISERN

p.



Firmado: JESUS PICAZO

mc.