



ESPAÑA

19	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	780380		
		23	9 MAYO 1978		

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

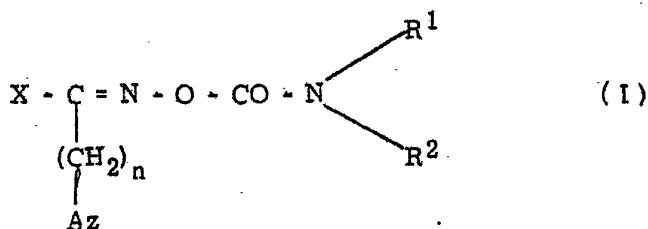
30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 28 20 361.4	10 de mayo de 1.978	Rep. Federal Alemana.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07D 249/00, 231/00 // A01N 9/20	
54 TITULO DE LA INVENCION		
Procedimiento para preparar carbamatos sustituidos de alcanil-azolil-oximas.		
71 SOLICITANTE (ES)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
72 INVENTOR (ES)		
Dr. Jörg Stetter, Dr. Bernhard Homeyer, Dr. Ingeborg Hammann.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.		

GRATUITO

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar nuevos carbamatos sustituidos de alcanil-azolil-oximas, útiles como insecticidas, acaricidas y nematocidas.

5 Ya se ha dado a conocer que los carbamatos no sustituidos de alcanil-azolil-oximas presentan buenas propiedades insecticidas, acaricidas y nematodícidas (véanse las solicitudes publicadas no examinadas de la Rep. Fed. de Alemania DE-OS 2.613.167 y DE-OS 2.635.833). Sin embargo su acción no siempre es
10 del todo satisfactoria, particularmente cuando se aplica poca cantidad.

Se han encontrado los nuevos carbamatos sustituidos de alcanil-azolil-oximas, de fórmula general (I)



en la cual

- 15 Az representa un resto azolilo eventualmente sustituido;
R¹, hidrógeno o alquilo;
R², hidrógeno, alquilo, alquenoilo, alquínilo, haloalquilo, haloalquenoilo o alcoxilalquilo, o también el grupo $-(\text{S})_m - \text{R}^3$ cuando R¹ representa alquilo;
20 R³ representa alquilo, haloalquilo, fenilo eventualmente sustituido alcoxycarbonilo, el grupo $-\text{NR}^4\text{R}^5$ o un resto igual a aquel al

que está unido el grupo $-(S)_m-R^3$;

R^4 representa alquilo;

R^5 , alquilo, dialquilcarbamoilo, alcoxicarbonilo, alqueniloxicar-
bonilo, alquiniloxicarbonilo o fenilsulfonilo eventualmente sus-
5 tituído, o

R^4 y R^5 , conjuntamente con el átomo de N, representan un ciclo que
contiene eventualmente otro heteroátomo;

X es alquilo sustituído;

m es 1 ó 2, y

10 n, 0 o 1,

y sus sales de adición de ácidos y sus complejos de sales metálicas,
compatibles desde el punto de vista fisiológico. Estos compuestos pre-
sentan propiedades insecticidas, acaricidas y nematodícidas intensas.

Los compuestos de fórmula

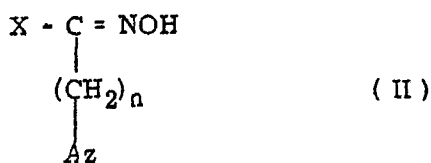
15 (I) pueden existir en las formas "sin" o "anti"; pero se presentan predo-
minantemente como mezclas de ambas formas.

Los carbamatos sustituídos

de alcanil-azolil-oximas de fórmula (I), se obtienen

a) haciendo reaccionar oximas de fórmula (II)

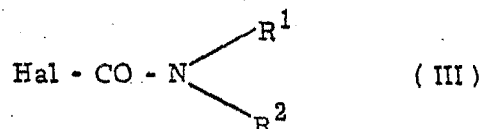
20



en la cual

Az, X y n tienen los significados arriba indicados, con halo-

generos de carbamóilo de fórmula (III)



en la cual

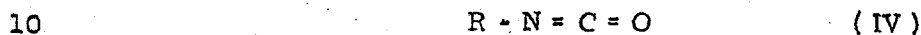
R^1 y R^2 tienen los significados arriba indicados y

5 Hal representa flúor o cloro,

ya sea en presencia de un diluyente y de un ligador de ácidos,

o bien en presencia de un diluyente y de hidruro de sodio, o

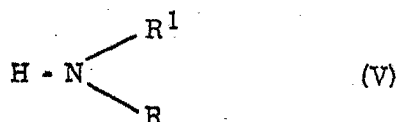
b) haciendo reaccionar oximas de fórmula (II) con isocianatos de fórmula (IV)



en la cual

R representa alquilo, alquenilo, alquínilo, haloalquilo, haloalquenilo o alcoxialquilo, en presencia de un diluyente y eventualmente de un catalizador, o

15 c) haciendo reaccionar oximas de fórmula (II) con fosgeno y subsecuentemente con aminas de fórmula (V)



en la cual

R y R^1 tienen los significados arriba indicados, representando

20 R también hidrógeno,

ya sea en presencia de un diluyente y de un ligador de ácidos, o

prendente acción insecticida, acaricida y nematocida, superior a la de los carbamatos no sustituidos de alcanil-azoll-oximas, conocidos, que desde el punto de vista químico y de su actividad son los compuestos más próximos. Por consiguiente, las sustancias activas según el invento representan un aporte a la técnica.

Los carbamatos sustituidos de alcanil-azoll-oxima, de acuerdo con la invención, están definidos en forma general por la fórmula (I). En esta fórmula, Az representa preferiblemente los siguientes restos azoll eventualmente sustituidos: pirazol-1-ilo, imidazol-1-ilo, 1, 2, 4-triazol-1-ilo, 1, 2, 3-triazol-1-ilo, 1, 3, 4-triazol-1-ilo, indazol-1-ilo, benzoimidazol-1-ilo y benzotiazol-1-ilo. Entre los sustituyentes se consideran preferentemente los halógenos, particularmente el flúor, el cloro y el bromo; alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, haloalquilo de hasta 2 átomos de carbono y hasta 5 átomos de halógeno, tales como particularmente átomos de flúor y cloro (pueda mencionarse por ejemplo el trifluorometilo); alcoxi y alquiltio de hasta 4 átomos de carbono cada uno y el grupo nitro. R¹ representa preferentemente hidrógeno y alquilo de cadena recta o ramificada y de 1 a 4 átomos de carbono. R² representa preferentemente hidrógeno, alquilo de cadena recta o ramificada y de 1 a 12 átomos de carbono, y alqueno y alquillo de 2 a 4 átomos de carbono cada uno. También representa preferiblemente haloalquilo de hasta 2 átomos de carbono y hasta 5 átomos de halógeno (particularmente átomos de flúor y cloro), y alcoxialquilo de hasta 2 átomos de carbono en cada parte alquilo. R² representa también el grupo $-(S)_m-R^3$ en el caso de que R¹ sea alquilo. En ese grupo,

R^3 representa preferentemente alquilo de cadena recta o ramificada de 1 a 4 átomos de carbono, haloalquilo de 1 a 2 átomos de carbono y hasta 5 átomos de halógeno (particularmente átomos de flúor y cloro), por ejemplo trifluorometilo; fenilo eventualmente sustituido, pudiendo mencionarse como sustituyentes preferentemente los halógenos, particularmente el flúor, el cloro o el bromo, alquilo de 1 ó 2 átomos de carbono y haloalquilo de 1 a 2 átomos de carbono y hasta 5 átomos de halógeno (particularmente átomos de flúor y cloro), por ejemplo el grupo trifluorometilo. R^3 representa también preferentemente alcoxicarbonilo, de 1 a 4 átomos de carbono en la parte alcoxi. R^3 además representa, también preferentemente, un resto igual a aquel al cual está ligado el grupo $-(S)_m-R^3$, y el grupo $-NR^4R^5$. R^4 representa preferentemente alquilo de cadena recta o ramificada, de 1 a 4 átomos de carbono. R^5 representa preferentemente alquilo de cadena recta o ramificada, de 1 a 4 átomos de carbono; dialquilcarbamoilo, de 1 a 4 átomos de carbono en cada parte alquilo; alqueniloxícarbonilo y alquiniloxícarbonilo, cada uno de 2 a 4 átomos de carbono en la parte alquenilo o alquinilo; fenilsulfonilo eventualmente sustituido, considerándose entre los sustituyentes preferentemente los halógenos, particularmente flúor, cloro o bromo, alquilo de 1 a 2 átomos de carbono, haloalquilo de 1 a 2 átomos de carbono y hasta 5 átomos de halógeno (en particular átomos de flúor y de cloro), por ejemplo el trifluorometilo. R^4 y R^5 , junto con el átomo de nitrógeno, representan, también preferentemente, un ciclo penta a heptagonal que eventualmente puede contener otros heteroátomos de nitrógeno o de oxígeno.

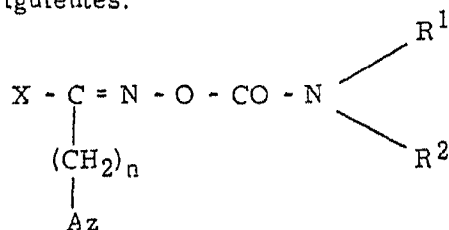
X representa preferentemente alquilo de 1 a 4 átomos de carbono sustituido, una o dos veces, considerándose como sustituyentes preferentemente los halógenos (particularmente el flúor, el cloro, o el bromo); aciloxi (particularmente alquilcarboniloxi de 1 a 4 átomos de carbono en la parte alquilo), carbamoiloxi, alquilcarbamoiloxi y dialquilcarbamoiloxi, (de 1 a 4 átomos de carbono en cada parte alquilo), alquilsulfoniloxi de 1 a 4 átomos de carbono, hidroxil, nitro, ciano, alcocarbonilo de 1 a 4 átomos de carbono, en la parte alquilo; alcoxi y alquiltio, (cada uno de 1 a 4 átomos de carbono) pudiendo también los grupos alquilo de los sustituyentes alcoxi o alquiltio en posición 2, estar unidos en forma de un ciclo penta o hexagonal. Los subíndices m y n tienen los significados indicados en la definición del invento.

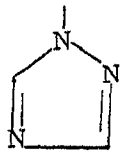

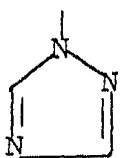
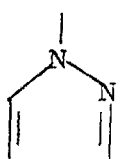
Se prefieren muy particularmente aquellos carbamatos sustituidos de alcanil-azolil-oximas de fórmula (I) en la cual Az representa pirazol-1-il, imidazol-1-il, 1, 2, 4-triazol-1-il, 1, 2, 3-triazol-1-il y 1, 3, 4-triazol-1-il eventualmente sustituidos con cloro, metilo, etilo, nitro o metilmercapto; R¹ representa hidrógeno o metilo; R² representa metilo, metoximetilo, alilo o el grupo $-(S)_m-R^3$; R₃ representa metoxicarbonilo, triclorometilo, diclorofluorometilo, fenilo eventualmente sustituido con cloro o trifluorometilo, y el grupo $-NR^4R^5$, significando m = 1; o R³ significa un resto igual a aquel al que está ligado $-(S)_m-R^3$, siendo m 1 ó 2; R⁴ representa metilo; R⁵ representa metilo, metoxicarbonilo y metilfenilsulfonilo; R⁴ y R⁵ conjuntamente representan piperidinilo o morfolino; X representa ter-butilo sustituido eventualmente una o dos veces,

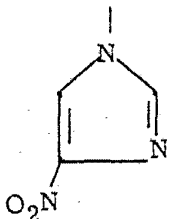
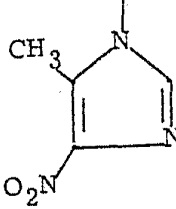
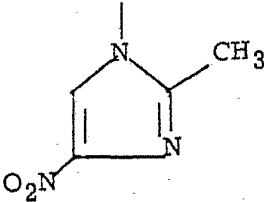
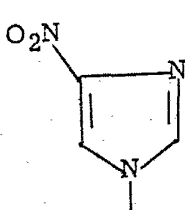
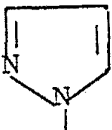
pudiendo mencionarse como sustituyentes, cloro, flúor, bromo, hidróxi, acetiloxi, metilcarbamoiloxi y dimetilcarbamoiloxi; n representa 0 ó 1.


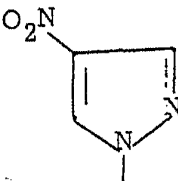
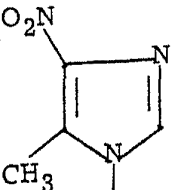
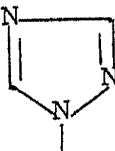
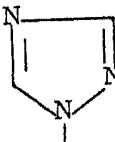
Además de los compuestos

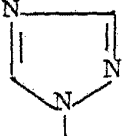
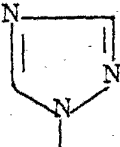
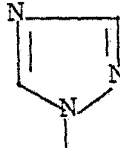

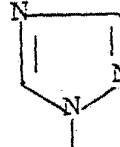
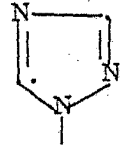
5 de los ejemplos de preparación y de los ejemplos de la tabla 1, pueden mencionarse los siguientes:

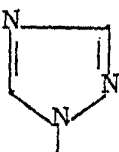
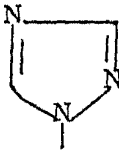
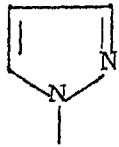
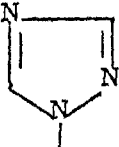
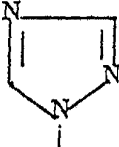



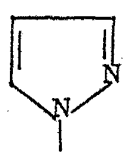
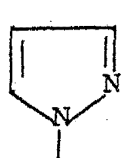
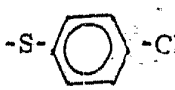

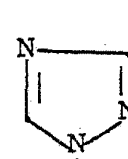
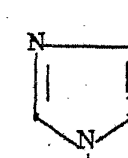
X	Az	n	R ¹	R ²
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{ClCH}_2 - \text{C} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		1	H	-S-  -Cl
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{ClCH}_2 - \text{C} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		1	H	dímero
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{ClCH}_2 - \text{C} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		1	H	CH ₃

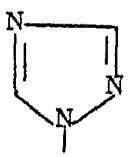
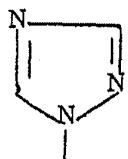
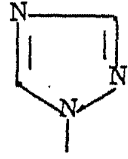
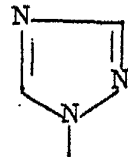
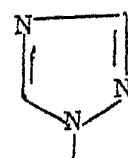
X	Az	n	R ¹	R ²
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{ClCH}_2\text{-C-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		1	H	CH ₃
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{ClCH}_2\text{-C-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		1	H	CH ₃
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{ClCH}_2\text{-C-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		1	H	CH ₃
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{FCH}_2\text{-C-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		1	H	CH ₃
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{FCH}_2\text{-C-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		1	H	CH ₃

X	Az	n	R ¹	R ²
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{FCH}_2\text{-C-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		1	H	CH ₃
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{FCH}_2\text{-C-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		1	H	CH ₃
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{FCH}_2\text{-C-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		1	H	CH ₃
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{S-C-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		1	H	CH ₃
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{O-C-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		1	H	CH ₃

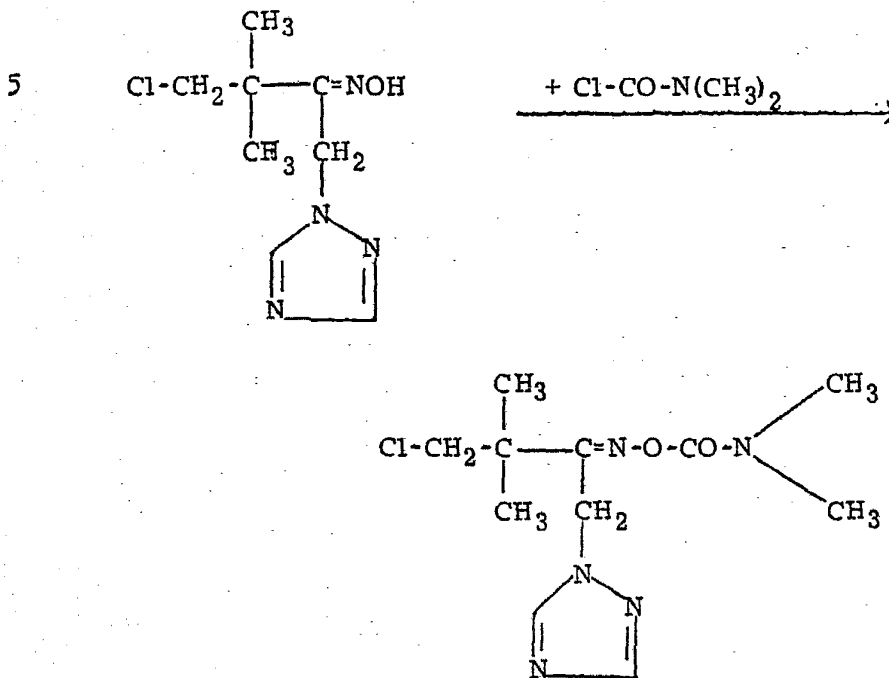
X	Az	n	R ¹	R ²
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{NC}=\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		1	H	CH ₃
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{FCH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		1	H	CH ₃
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{ClCH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		1	H	CH ₃
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		1	H	CH ₃
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		1	H	CH ₃
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_5\text{C}_2\text{O}_2\text{C}-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		1	H	CH ₃

X	Az	n	R ¹	R ²
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_5\text{C}_2\text{O}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		1	H	CH ₃
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{F}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		0	H	CH ₃
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{F}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		0	H	CH ₃
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{F}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		0	H	dímero
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		0	H	

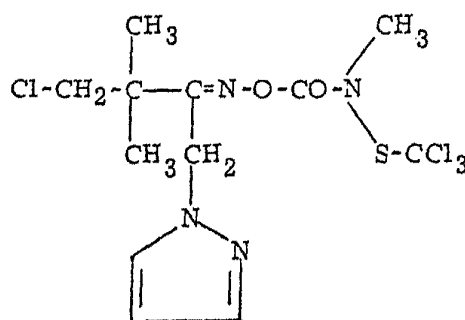
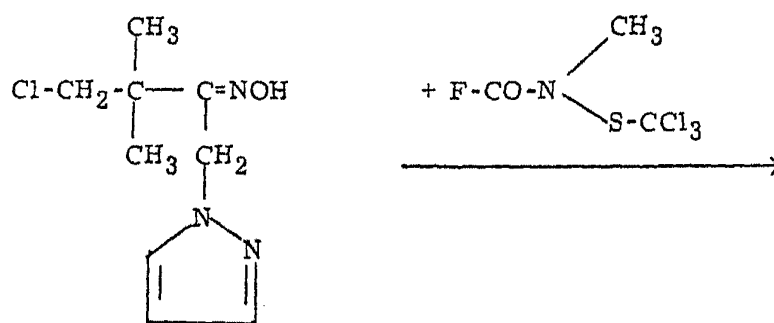
X	Az	n	R ¹	R ²
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{ClCH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		0	H	CH ₃
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{ClCH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		0	H	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		0	H	CH ₃
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CHS}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		0	H	CH ₃
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{NC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		0	H	CH ₃

X	Az	n	R ¹	R ²
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{S}-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		0	H	CH ₃
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{O}-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		0	N	CH ₂
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{NC}-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		0	H	CH ₃
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{BrCH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		0	H	CH ₃
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		0	H	CH ₃

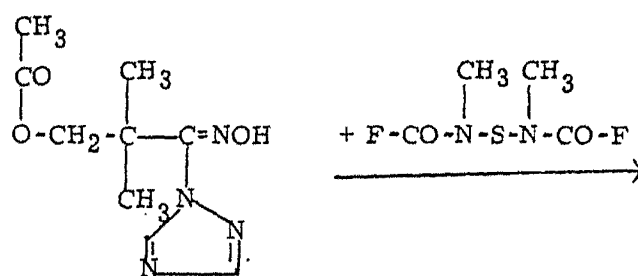
Si se emplean como sustancias de partida, por ejemplo, el 4-cloro-3,3-dimetil-2-oximino-1-(1,2,4-triazol-1-il)-butano y el cloruro de dimetilcarbamoilo, el desarrollo de la reacción puede representarse por el siguiente esquema de fórmulas (procedimiento a) :

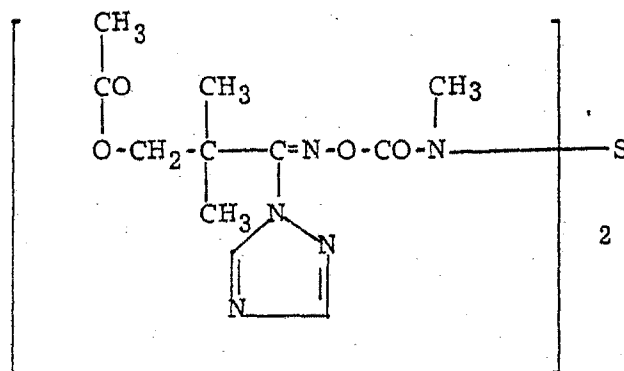


10 Si se emplean como sustancias de partida, por ejemplo el 4-cloro-3,3-dimetil-2-oximino-1-(pirazol-1-il)-butano y el fluoruro de N-metil-N-triclorometilmercaptocarbamoilo, el desarrollo de la reacción puede representarse por el siguiente esquema de fórmulas (procedimiento a) :

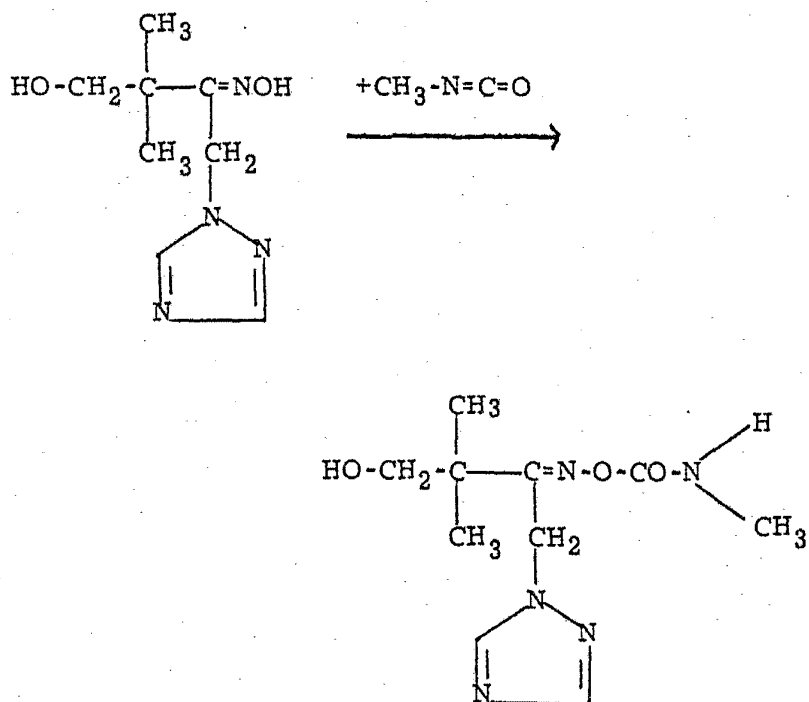


Si se emplean como sustancias de partida, por ejemplo el 3-acetoxi-2,2-dimetil-1-oximino-1-(1,2,4-triazol-1-il)-propano y la N,N'-bis-(fluorocarbonil)-tio-bis-metilamina, el desarrollo de la reacción puede representarse por el siguiente esquema de fórmulas (procedimiento a):



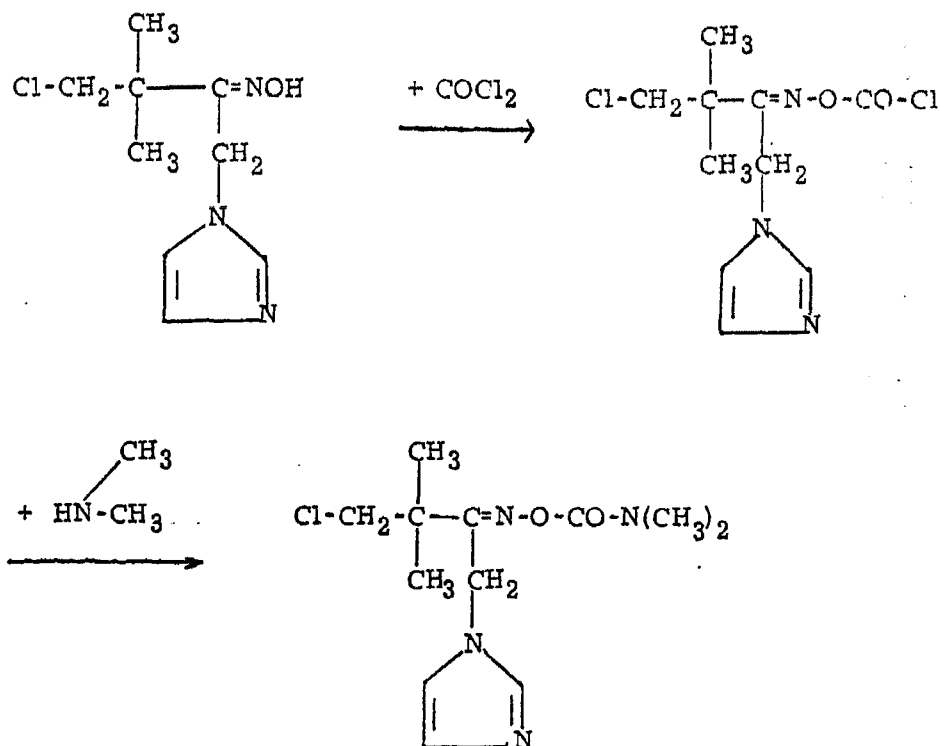


Si se emplean como sustancias de partida, por ejemplo el 3, 3-dimetil-4-hidroxi-2-oximino-1-(1, 2, 4-triazol-1-il)-butano y el isocianato de metilo, el desarrollo de la reacción puede representarse por el siguiente esquema de fórmulas (procedimiento b) :



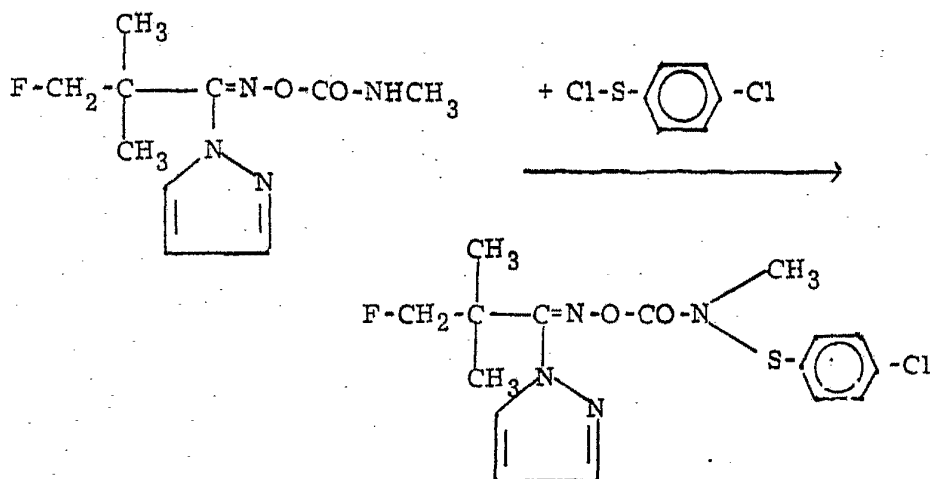
Si se emplean como sustancias de partida, por ejemplo el 4-cloro-3,3-dimetil-1-(imidazol-1-il)-2-oximino-butano, el fosgeno y la dimetilamina, el desarrollo de la reacción puede representarse por el siguiente esquema de fórmulas

5 (procedimiento c):



Si se emplean como sustancias de partida, por ejemplo, el 2,2-dimetil-3-fluoro-1-metilcarbamoil-oximino-1-(pirazol-1-il)-propano y el cloruro de 4-clorofenil-sulfenilo, el desarrollo de la reacción puede representarse por el siguiente esquema de fórmulas (procedimiento d):

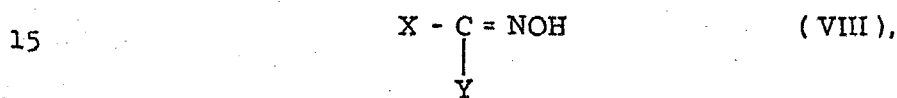
10



Las oximas a emplear como sustancias de partida en los procedimientos (a), (b) y (c), están definidas en forma general por la fórmula (II). En esta fórmula, Az, X y n tienen preferentemente los significados que ya se mencionaron como preferidos con referencia a los compuestos de fórmula (I).

Las oximas de fórmula (II) aún no son conocidas, pero pueden obtenerse en forma conocida (véase para ello la solicitud publicada de patente de la Rep. Fed. de Alemania DE-OS 2.635.883).

Las oximas de fórmula (II), en las cuales n es 0, pueden prepararse haciendo reaccionar halogenuros de ácidos hidroxámicos de fórmula (VIII)



en la cual

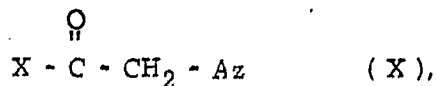
X tiene los significados arriba indicados e
Y representa halógeno, particularmente cloro o bromo,
con azoles de fórmula (IX)



5 en la cual
Az tiene el significado arriba indicado,
en presencia de un disolvente orgánico, por ejemplo tetrahidrofurano,
y en presencia de un ligador de ácidos, por ejemplo trimetilamina o
un exceso del azol, a una temperatura comprendida entre 0 y 80°C,
10 preferentemente entre 0 y 40°C. Para aislar los compuestos de fórmula (II), se mezcla la mezcla reaccionada con agua y el precipitado formado se separa por filtración, se seca y eventualmente se purifica por recristalización.

Los halogenuros de ácidos
15 hidroxámicos de fórmula (VIII) empleados como sustancias de partida, son conocidos (véanse H. Ulrich "The Chemistry of Imidoyl Halides, páginas 157-172, Plenum Press, New York 1968 y sus citas bibliográficas). Los que aun no se conocen, se pueden preparar fácilmente según los procedimientos allí descritos, por ejemplo por cloración de las
20 correspondientes aldoximas.

Las oximas de fórmula (II),
en la cual n es 1, pueden prepararse haciendo reaccionar azolilcetonas
de fórmula

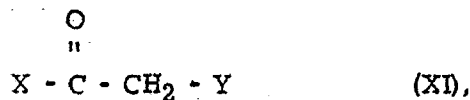


en la cual

Az y X tienen los significados arriba indicados,
con hidroxilamina en presencia de un disolvente, preferentemente al-
coholes o alcoholes acuosos, a una temperatura comprendida entre 20
5 y 100°C, preferentemente entre 50 y 80°C. La hidroxilamina se intro-
duce preferiblemente en forma de sus sales, particularmente como
clorhidrato, en presencia de un ligador de ácidos. Los compuestos de
fórmula (II) se aíslan procesando por los métodos habituales los pro-
ductos formados durante la reacción, después de eliminar el disolvente
10 por destilación.

Las azolilcetonas de fórmula

(X) pueden obtenerse haciendo reaccionar halocetonas de fórmula (XI)



en la cual

15 X tiene el significado arriba indicado e

Y representa cloro o bromo,

con azoles de fórmula (IX) en presencia de un diluyente, por ejemplo
metilietilcetona, y en presencia de un ligador de ácidos, por ejemplo
carbonato de potasio, a una temperatura comprendida entre 20 y 150°C,
20 preferentemente entre 60 y 120°C.

Los compuestos de fórmula

(IX) se aíslan separando por filtración la sal formada durante la reacción
y concentrando el filtrado por destilación del disolvente. La sustancia
sólida que queda se seca y purifica por recristalización.

Entre las sustancias de partida

de fórmula (II) pueden mencionarse, por ejemplo:

- el 4-cloro-3, 3-dimetil-2-oximino-1-(1, 2, 4-triazol-1-il)-butano,
el 4-cloro-3, 3-dimetil-2-oximino-1-(pirazol-1-il)-butano,
el 4-cloro-3, 3-dimetil-2-oximino-1-(imidazol-1-il)-butano,
5 el 4-cloro-3, 3-dimetil-2-oximino-1-(5-metil-4-nitro-imidazol-1-il)-
butano,
el 4-cloro-3, 3-dimetil-2-oximino-1-(4-nitro-imidazol-1-il)-butano,
el 4-cloro-3, 3-dimetil-2-oximino-1-(2-metil-4-nitro-imidazol-1-il)-
butano,
10 el 4-metiltio-3, 3-dimetil-2-oximino-1-(1, 2, 4-triazol-1-il)-butano,
el 4-metiltio-3, 3-dimetil-2-oximino-1-(pirazol-1-il)-butano,
el 4-metiltio-3, 3-dimetil-2-oximino-1-(imidazol-1-il)-butano,
el 4-metiltio-3, 3-dimetil-2-oximino-1-(5-metil-4-nitro-imidazol-1-il)-
butano,
15 el 4-metiltio-3, 3-dimetil-2-oximino-1-(4-nitro-imidazol-1-il)-butano,
el 4-metiltio-3, 3-dimetil-2-oximino-1-(2-metil-4-nitro-imidazol-1-il)-
butano,
el 4-fluoro-3, 3-dimetil-2-oximino-1-(1, 2, 4-triazol-1-il)-butano,
el 4-fluoro-3, 3-dimetil-2-oximino-1-(pirazol-1-il)-butano,
20 el 4-fluoro-3, 3-dimetil-2-oximino-1-(imidazol-1-il)-butano,
el 4-fluoro-3, 3-dimetil-2-oximino-1-(5-metil-4-nitro-imidazol-1-il)-
butano,
el 4-fluoro-3, 3-dimetil-2-oximino-1-(4-nitro-imidazol-1-il)-butano,
el 4-fluoro-3, 3-dimetil-2-oximino-1-(2-metil-4-nitro-imidazol-1-il)-
25 butano,

- el 4-metoxi-3,3-dimetil-2-oximino-1-(1,2,4-triazol-1-il)-butano,
el 4-metoxi-3,3-dimetil-2-oximino-1-(pirazol-1-il)-butano,
el 4-metoxi-3,3-dimetil-2-oximino-1-(imidazol-1-il)-butano,
el 4-metoxi-3,3-dimetil-2-oximino-1-(5-metil-4-nitro-imidazol-1-il)-
5 butano,
el 4-metoxi-3,3-dimetil-2-oximino-1-(4-nitro-imidazol-1-il)-butano,
el 4-metoxi-3,3-dimetil-2-oximino-1-(2-metil-4-nitro-imidazol-1-il)-
butano,
el 2-metil-2-metoxi-1-oximino-1-(1,2,4-triazol-1-il)-propano,
10 el 2-metil-2-metoxi-1-oximino-1-(pirazol-1-il)-propano,
el 2-metil-2-metoxi-1-oximino-1-(imidazol-1-il)-propano,
el 2-metil-2-metiltio-1-oximino-1-(1,2,4-triazol-1-il)-propano,
el 2-metil-2-metiltio-1-oximino-1-(pirazol-1-il)-propano,
el 2-metil-2-metiltio-1-oximino-1-(imidazol-1-il)-propano,
15 el 2-metil-2-acetoxi-1-oximino-1-(1,2,4-triazol-1-il)-propano,
el 2-metil-2-acetoxi-1-oximino-1-(pirazol-1-il)-propano,
el 2-metil-2-acetoxi-1-oximino-1-(imidazol-1-il)-propano,
el 2-metil-2-ciano-1-oximino-1-(1,2,4-triazol-1-il)-propano,
el 2-metil-2-ciano-1-oximino-1-(pirazol-1-il)-propano,
20 el 2-metil-2-ciano-1-oximino-1-(imidazol-1-il)-propano,
el 3-cloro-2,2-dimetil-1-oximino-1-(1,2,4-triazol-1-il)-propano,
el 3-cloro-2,2-dimetil-1-oximino-1-(pirazol-1-il)-propano,
el 3-cloro-2,2-dimetil-1-oximino-1-(imidazol-1-il)-propano,
el 3-fluoro-2,2-dimetil-1-oximino-1-(1,2,4-triazol-1-il)-propano,
25 el 3-fluoro-2,2-dimetil-1-oximino-1-(pirazol-1-il)-propano,

el 3-fluoro-2, 2-dimetil-1-oximino-1-(imidazol-1-il)-propano,
el 3-metiltio-2, 2-dimetil-1-oximino-1-(1, 2, 4-triazol-1-il)-propano,
el 3-metiltio-2, 2-dimetil-1-oximino-1-(pirazol-1-il)-propano,
el 3-metiltio-2, 2-dimetil-1-oximino-1-(imidazol-1-il)-propano,
5 el 3-metoxi-2, 2-dimetil-1-oximino-1-(1, 2, 4-triazol-1-il)-propano,
el 3-metoxi-2, 2-dimetil-1-oximino-1-(pirazol-1-il)-propano,
el 3-metoxi-2, 2-dimetil-1-oximino-1-(imidazol-1-il)-propano.

Los halogenuros de carba-
moílo que también se necesitan como sustancias de partida para la
10 reacción (a) según el invento, están definidos en forma general por la
fórmula III. En esta fórmula, R^1 y R^2 representan preferentemente
aquellos restos ya nombrados como preferidos con relación a los com-
puestos de fórmula (I).

Los halogenuros de carba-
15 moílo de fórmula (III) son conocidos o pueden prepararse según proce-
dimientos habituales y conocidos. Se los obtiene, por ejemplo por re-
acción de aminas con fosgeno (estos procedimientos se conocen de los
textos generales de química orgánica) o por reacción de los halogenuros
de los ácidos carbámicos correspondientes con los cloruros de sulfeno
20 correspondientes (véanse al respecto también las indicaciones de la so-
licitud publicada y examinada de patente de la Rep. Fed. de Alemania
DE-AS 1.297.095, en las solicitudes publicadas no examinadas de pa-
tente de la Rep. Fed. de Alemania DE-OS 2.357.930 y 2.409.463, y en
la patente estadounidense No. 3.939.192).

25

Entre las sustancias de partida

de fórmula (III) pueden mencionarse, por ejemplo:

- el cloruro de dimetilcarbamoilo,
 - el cloruro de metiletilcarbamoilo,
 - el cloruro de alilmetilcarbamoilo,
 - 5 el cloruro de metoximetil-metilcarbamoilo,
 - el cloruro de metil-trifluorometilcarbamoilo,
 - el cloruro de etilvinilcarbamoilo,
 - el fluoruro del ácido N-fluorodiclorometilsulfenil-N-fenil-carbámico,
 - la N, N'-bis-(fluorocarbonil)-tio-bis-metilamina,
 - 10 el fluoruro del ácido N-metil-N-triclorometilsulfenil-carbámico,
 - el fluoruro del ácido N-metil-N-fluorodiclorometilsulfenil-carbámico,
 - el fluoruro del ácido N-metil-N-clorodifluorometilsulfenil-carbámico,
 - el fluoruro del ácido N-metil-N-(3-trifluorometilfenil)-sulfenil-carbámico,
 - 15 el fluoruro del ácido N-metil-N-(metoxicarbonil-sulfenil)-carbámico,
 - el fluoruro del ácido N-metil-N-[3-metilfenil-sulfonil]-metilamino-sulfenil]-carbámico,
 - el fluoruro del ácido N-metil-N-[4-clorofenil-sulfonil]-carbámico,
 - el fluoruro del ácido N-metil-N-[4-metilfenil-sulfonil]-metilamino-sulfenil]-carbámico,
 - 20 el fluoruro del ácido N-metil-N-(morfolin-1-il-sulfenil)-carbámico
- y los cloruros correspondientes.

Los isocianatos que se requieren además como sustancias de partida en la reacción (b) según el
25 invento, están definidos en forma general por la fórmula (IV). En esta

fórmula, R representa preferiblemente alquilo de cadena recta o ramificada y de 1 a 12 átomos de carbono, alquenilo, y alquinilo de 2 a 4 átomos de carbono cada uno; preferentemente también haloalquilo de hasta 2 átomos de carbono y hasta 5 átomos de halógeno (particularmente átomos de flúor y de cloro), por ejemplo el trifluorometilo; haloalquenilo de hasta 3 átomos de carbono y hasta 5 átomos de halógeno (particularmente átomos de flúor y de cloro), y preferentemente alco-
5 xialquilo de hasta 2 átomos de carbono en cada parte alquilo.

Los isocianatos de fórmula
10 (IV) son conocidos o pueden prepararse según procedimientos habituales y conocidos, por ejemplo, por reacción de aminas con fosgeno y subsiguiente calentamiento. Estos procedimientos se conocen de los textos generales de la química orgánica.

Entre las sustancias de partida de fórmula (IV) pueden mencionarse, por ejemplo:
15 el isocianato de cloroetilo, el isocianato de triclorovinilo,
el isocianato de metoximetilo, el isocianato de etoximetilo,
el isocianato de metoxietilo, el isocianato de ciclohexilo,
el isocianato de metilo, el isocianato de etilo,
20 el isocianato de isopropilo, el isocianato de ter-butilo,
el isocianato de heptilo, el isocianato de dodecilo,
el isocianato de alilo, el isocianato de propargilo,
el isocianato de trifluorometilo, el isocianato de clorometilo,

Las aminas a emplear, además,
25 más, como sustancias de partida en la reacción (c) según el invento,

están definidas en forma general por la fórmula (V). En esta fórmula, R representa preferentemente hidrógeno y aquellos restos que ya fueron mencionados como preferidos con relación a los isocianatos de fórmula (IV). R¹ representa preferentemente aquellos restos que ya fueron mencionados como preferidos con relación a los compuestos de fórmula (I).

Las amidas de fórmula (V) son compuestos bien conocidos. Como ejemplos pueden mencionarse: el amoníaco, la metilamina, la etilamina, la dimetilamina, la metil-etilamina, la alilmetilamina, la metoximetil-metilamina, la metil-trifluorometilamina y la etilvinilamina.

Los cloruros de sulfenoc a emplear como sustancias de partida en la reacción (d) según el invento, están definidos en forma general por la fórmula (VII). En esta fórmula, R₃ representa preferiblemente aquellos restos que ya fueron mencionados como preferidos con relación a los compuestos de fórmula (I).

Los cloruros de sulfeno de fórmula (VII) son compuestos bien conocidos en la química orgánica. Como ejemplos pueden mencionarse:

el cloruro de triclorometilsulfeno,
el cloruro de diclorodifluorometilsulfeno,
el cloruro de clorodifluorometilsulfeno,
el cloruro de trifluorometilsulfeno,
el cloruro de fenilsulfeno,
el cloruro de 2, 4-diclorofenilsulfeno,

- el cloruro de trifluorometilsulfeno,
- el cloruro de 3-metilfenilsulfeno,
- el cloruro de metilsulfenilo
- el cloruro de 4-cloro-3-trifluoro-metilfenilsulfenilo,
- 5 el cloruro de metoxicarbonilsulfenilo,
- el cloruro de etoxicarbonilsulfenilo,

Para la preparación de las sales de adición de ácidos de los compuestos de fórmula (I) se consideran todos los ácidos fisiológicamente tolerables. Entre éstos preferentemente los ácidos halogenhídricos, tales como los ácidos clorhídrico y bromhídrico, particularmente el ácido clorhídrico; además los ácidos fosfórico, nítrico, sulfúrico; los ácidos carboxílicos e hidroxicarboxílicos mono- y bifuncionales, tales como los ácidos acético, maleico succínico, fumárico, tartárico, cítrico, salicílico, sórbico, láctico y los ácidos sulfónicos, tales como el ácido p-toluenosulfónico y el ácido 1,5-naftalenodisulfónico.

Las sales de los compuestos de fórmula (I) pueden obtenerse en forma sencilla por los métodos usuales de formación de sales, por ejemplo por disolución de un compuesto de fórmula (I) en un disolvente inerte apropiado y adición del ácido, por ejemplo ácido clorhídrico, y aislarse en forma conocida, por ejemplo por filtración, y eventualmente purificarse por lavado con un disolvente orgánico inerte.

Para la producción de complejos de sales metálicas de los compuestos de fórmula (I) se consideran

preferentemente las sales de los metales de los grupos principales II a IV y de los grupos secundarios I y II, y IV a VIII, pudiendo mencionarse, a título de ejemplo, el cobre, el zinc, el manganeso, el magnesio, el estaño, el hierro y el níquel. Entre los aniones de las sales se consideran aquellos que derivan de ácidos fisiológicos. Entre éstos, preferentemente los ácidos halogenhídricos, tales como los ácidos clorhídrico y bromhídrico; y los ácidos fosfórico, nítrico y sulfúrico. Los complejos de sales metálicas de los compuestos de fórmula (I) pueden obtenerse en forma sencilla según procedimientos usuales, por ejemplo por disolución de la sal metálica en alcohol, por ejemplo etanol, y adición al compuesto de fórmula I. Los complejos de sales metálicas se pueden aislar en forma conocida, por ejemplo por filtración, y purificarse eventualmente por recristalización.

Entre los disolventes para las reacciones según las variantes de procedimiento (a), (b), (c) y (d) pueden contarse preferentemente todos los disolventes orgánicos inertes; entre éstos, preferentemente las cetonas como la dietilcetona, particularmente la acetona y la metiletilcetona; los nitrilos como el propionitrilo, particularmente el acetonitrilo; los alcoholes como el etanol o el isopropanol; los éteres como el tetrahidrofurano o el dioxano; las formamidas como particularmente la dimetilformamida; los hidrocarburos halogenados como el cloruro de metileno, el tetracloruro de carbono o el cloroformo. En caso de emplearse el hidruro de sodio como sustancia auxiliar, se utilizan preferentemente los disolventes orgánicos polares, particularmente la hexametiltriamida del ácido fosfórico.

Si las reacciones según los procedimientos (a), (c) y (d) se llevan cabo en presencia de un ligador de ácidos, se pueden agregar todos los ligadores de ácidos inorgánicos y orgánicos, habituales; entre los cuales se encuentran preferentemente el carbonato de sodio, el carbonato de potasio y el carbonato de sodio e hidrógeno; las alquilaminas terciarias de bajo peso molecular, las cicloalquilaminas o las arilalquilaminas, tales como, por ejemplo, la trietilamina, la N,N-dimetil-bencilamina, la dicitclohexilamina; además, la piridina y el diazabicyclooctano.

Para la realización del procedimiento (a), la temperatura de reacción puede variar dentro de un margen amplio. Por lo general se trabaja entre 0 y 100°C, preferiblemente entre 10 y 80°C.

Para la realización del procedimiento (a) se utilizan preferentemente, por cada mol del compuesto de fórmula (II), de 1 a 2 moles (en el caso de un producto dímero, 0,5 mol) del cloruro de carbamoilo de fórmula (III), y de 1 a 2 moles del ligador de ácidos. Los compuestos de fórmula (I) se aíslan en la forma habitual y conocida.

En el procedimiento (b) pueden emplearse como catalizadores preferentemente las bases terciarias como la trietilamina y la piridina, y los compuestos orgánicos de estaño como el dilaurato de estaño dibutilo.

Para la realización del procedimiento (b), la temperatura de reacción puede variar dentro de un

margen amplio. Por lo general se trabaja entre 0 y 100°C, preferiblemente entre 20 y 85 °C.

5 Para la realización del procedimiento (b), se utilizan, por cada mol del compuesto de fórmula (II) de 1 a 2 moles del isocianato de fórmula (IV). Para aislar los compuestos de fórmula (I) se elimina el disolvente por destilación y el residuo se procesa según métodos usuales.

10 Para la realización del procedimiento (c), la temperatura de reacción puede variar dentro de un margen amplio. Por lo general se trabaja entre 0 y 100°C, preferiblemente entre 0 y 85°C.

15 Para la realización del procedimiento (c) se utilizan por cada mol del compuesto de fórmula (II), preferentemente de 1 a 1,5 moles de fosgeno y de 1 a 1,5 moles de la amina de fórmula (V). Ha resultado ventajoso utilizar un pequeño exceso del ligador de ácidos (hasta un 30 % en peso) y utilizar eventualmente un exceso de hasta un 50 % en peso de hidruro de sodio. Los compuestos de fórmula (I) se aíslan en la forma usual.

20 Para la realización del procedimiento (d), la temperatura de reacción puede variar dentro de un margen amplio. Por lo general se trabaja entre 0 y 100°C, preferiblemente entre 10 y 50°C.

25 Para la realización del procedimiento (d) se utilizan preferentemente cantidades equimolares de las sustancias de partida. Los compuestos de fórmula (I) se aíslan se-

gún métodos usuales.

En parte, las distintas etapas de preparación de los productos previos para la formación de las oximas de fórmula (II) y la reacción de éstas para llegar a las sustancias según el invento, pueden llevarse a cabo sin aislar los respectivos productos intermedios, es decir el procedimiento se realiza en un solo recipiente.

Siendo bien toleradas por las plantas y favorablemente tóxica para animales de sangre caliente, las sustancias activas se prestan para combatir parásitos animales, particularmente insectos, arácnidos y nematodos que se presentan en la agricultura, en la silvicultura, en la protección de provisiones y materiales, y en el sector de la higiene. Son eficaces contra variedades normalmente sensibles y contra las resistentes, y contra todos los estados o contra determinados estados de desarrollo.

Entre los parásitos arriba mencionados se encuentran:

en el orden de los isópodos, por ejemplo *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.

20 en el orden de los diplópodos, por ejemplo *Bianiulus guttulatus*,

en el orden de los quilópodos, por ejemplo *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*

en el orden de los sínfilos, por ejemplo *Scutigera immaculata*,

en el orden de los tisanuros, por ejemplo *Lepisma saccharina*.

25 en el orden de los colémbolos, por ejemplo *Onychiurus armatus*.

en el orden de los ortópteros, por ejemplo *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Glylotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*.

5 en el orden de los dermápteros, por ejemplo *Forficula auricularia*,

en el orden de los isópteros, por ejemplo *Reticulitermes* spp.

en el orden de los anopluros, por ejemplo *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus* spp., *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp.,

10 en el orden de los malófagos, por ejemplo *Trichodectes* spp., *Damalinaea* spp.,

en el orden de los tisanópteros, por ejemplo *Hercinothrips femoralis*, *thrips tabaci*.

en el orden de los heterópteros, por ejemplo *Eurygaster* spp.,

15 *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp.

en el orden de los homópteros, por ejemplo *Aleurodes brassicae*,

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

Brevicoryne brassicae, *Cryptomyzus ribis*, *Doralis fabae*, *Doralis pomi*,

20 *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*,

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

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

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

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

25 en el orden de los lepidópteros, por ejemplo *Pectinophora gossypiella*,

Bupalus piniarius, Cheimatobia brumata, Lithocolletis blancardella,
Hyponomeuta padella, Plutella maculipennis, Malacosoma neustria,
Euproctis chrysorrhoea, Lymantria spp., Bucculatrix thurberiella,
5 Phyllocnistis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp., Earias
insulana, Heliothis spp., Laphygma exigua, Mamestra brassicae,
Panolis flammea, Prodenia litura, Spodoptera spp., Trichoplusia ni,
Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis,
Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Cacoecia podana, Capua re-
10 ticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona mag-
nanima, Tortrix viridana.

en el orden de los coleópteros, por ejemplo Anobium punctatum, Rhizo-
pertha dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus,
Hylotrupes bajulus, agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata, Pbaedon
15 cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna
varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus
spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus,
Ceuthorrhynchus assimilis, Hypero postica, Dermestes spp., Trogoder-
ma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes
aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium
20 spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha
melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica.

en el orden de los himenópteros, por ejemplo Diprion spp., Hoplocampa
spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.

en el orden de los dípteros, por ejemplo Aedes spp., Anopheles spp.,
25 Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp.,

Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra
spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus
spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus,
Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata,
5 Dacus oleae, Tipula paludosa.

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

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

10 en el orden de los acáridos, por ejemplo Acarus siro, Argas spp.,
Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllo-
coptruta oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp.,
Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp.,
Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp.,
15 Tetranychus spp.

A los nematodos parasitarios

para plantas pertenecen Pratylenchus spp., Radopholus similis,
Ditylenchus dipsaci, Tylenchulus semipenetrans, Heterodera spp.,
Meloidogyne spp., Aphelenchoides spp., Longidorus spp., Xiphinema
20 spp., Trichodorus spp.,

Las sustancias activas pue-
den ser llevadas a las formulaciones usuales, tales como soluciones,
emulsiones, polvos para rociar, suspensiones, polvos, preparados de
espolvorear, espumas, pastas, polvos solubles, granulados, aerosoles,
25 concentrados para preparar suspensiones y emulsiones, polvos desin-

fectantes de semillas, sustancias naturales y sintéticas impregnadas con sustancias activas, microencapsulaciones en sustancias polímeras y en recubrimientos para semillas; también formulaciones para dispositivos de fumigación, tales como cartuchos, tarros y espirales para fumigar y similares, así como formulaciones de nebulización en frío y en caliente de volumen ultrabajo.

Estas formulaciones se producen en forma conocida, por ejemplo mezclando las sustancias activas con diluyentes, vale decir, disolventes líquidos, gases licuados bajo presión y/o vehículos sólidos, eventualmente empleando agentes tensio-activos, vale decir, emulgentes y/o agentes dispersantes y/o agentes espumantes. En caso de utilizarse el agua como diluyente pueden emplearse, también por ejemplo, disolventes orgánicos como disolventes auxiliares.

Entran en consideración esencialmente como disolventes líquidos: los hidrocarburos aromáticos, tales como el xileno, el tolueno, el benceno o los alquilnaftalenos; los hidrocarburos aromáticos o alifáticos clorados, tales como los clorobencenos, los cloroetilenos o el cloruro de metileno; los hidrocarburos alifáticos, tales como el ciclohexano o las parafinas, por ejemplo las fracciones de petróleo, los alcoholes, tales como el butanol o el glicol, y sus éteres y ésteres; las cetonas, tales como la acetona, la metil-etilcetona, la metilisobutilcetona o la ciclohexanona; los disolventes fuertemente polares, tales como la dimetilformamida y el sulfóxido de dimetilo, y el agua. Entre los diluyentes o vehículos gaseosos licuados,

entendiéndose como tales aquellos líquidos que a la temperatura normal y a la presión normal son gaseosos, por ejemplo los gases impelentes de aerosoles, tales como los hidrocarburos halogenados, así como el butano, el propano, el nitrógeno y el dióxido de carbono. Entre los vehículos sólidos, harinas de minerales naturales, tales como cao-
5 lines, las arcillas, el talco, la creta, el cuarzo, la atapulguita, la montmorillonita, o la tierra de diatomeas, y harinas de minerales sintéticos, tales como la sílice altamente dispersa, la alúmina y los silicatos. Entre los vehículos sólidos para granulados, las piedras natura-
10 les quebradas y fraccionadas, tales como la calcita, el mármol, la piedra pómez, la sepiolita, la dolomita, así como los granulados sintéticos de harinas inorgánicas y orgánicas, así como granulados de material orgánico, tales como los aserrines, cáscaras de cocos, mazorcas de maíz y tallos de tabaco. Entre los agentes emulsionantes y/o espumantes
15 los emulgentes no ionógenos y aniónicos, tales como los ésteres de polioxietileno con ácidos grasos, los éteres de polioxietileno y alcoholes grasos, por ejemplo los éteres alquilarilpoliglicólicos, los alquilsulfonatos, los alquilsulfatos, arilsulfonatos, así como los hidrolizados de proteínas y entre los agentes dispersantes, por ejemplo, las lejías de desecho de lig-
20 nina-sulfito y la metilcelulosa.

En las formulaciones pueden emplearse agentes adherentes, tales como la carboximetilcelulosa, los polímeros en polvo, en granos o en forma de látices, naturales o sintéticos, tales como la goma arábiga, el alcohol polivinílico y el acetato
25 de polivinilo.

Pueden emplearse coloran-

tes, tales como los pigmentos inorgánicos, por ejemplo el óxido de
hierro, el óxido de titanio, el azul de ferrocianuro, y colorantes orgá-
nicos, tales como los de la alizarina y los azoicos de ftalocianina me-
tálica, y micronutrientes, tales como las sales de hierro, manganeso,
5 boro, cobre, cobalto, molibdeno y zinc.

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

La sustancia activa según
10 el invento se aplica en sus formulaciones comerciales y/o como for-
mas de aplicación preparadas a partir de estas formulaciones.

El contenido de sustancia ac-
tiva de las formas de aplicación preparadas a partir de las formulacio-
nes comerciales, puede variar dentro de márgenes amplios. La con-
15 centración de sustancia activa de las formas de aplicación puede ser
de 0,000001 hasta 100, preferiblemente de 0,01 a 10 % en peso de
sustancia activa.

La aplicación se efectúa de
la manera usual, adaptada a las formas de aplicación.

20 En la aplicación contra los
parásitos antihigiénicos y de las provisiones, las sustancias activas se
distinguen por su efecto residual sobresaliente sobre madera y arcilla,
y por su buena resistencia a los álcalis sobre bases encaladas.

La aplicación de las sustan-
25 cias activas según el invento en el sector de la veterinaria se efectúa

en forma conocida, tal como por administración en forma de por ejemplo, comprimidos, cápsulas, bebidas, granulados; por aplicación dérmica en forma de, por ejemplo, baño, rociado, vertido, salpicado y espolvoreo, y también por administración parenteral, por ejemplo, en forma de inyecciones.

Ejemplo A.

Ensayo con Doralis (efecto sistémico).

Disolvente: 3 partes en peso de dimetilformamida

Emulgente: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicol-éter

10 Para obtener un preparado adecuado de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa con la cantidad indicada del disolvente y con la cantidad indicada del emulgente, y este concentrado se diluye con agua hasta la concentración deseada.

15 Con la preparación de sustancia activa se riegan plantas de judías (porotos) (*Vicia faba*), fuertemente atacadas por el pulgón negro de las judías (*Doralis fabae*) de modo tal que la preparación de sustancia activa penetre en el suelo sin morder las hojas de las plantas de judías. La sustancia activa es absorbida por las plantas desde el suelo y así llega a las hojas atacadas.

20 Al cabo de los tiempos indicados se determina la destrucción en %, significando 100 % que murieron todos los pulgones; 0 % significa que no murió ningún pulgón.

25 En este ensayo, por ejemplo, los compuestos de los ejemplos de preparación Nos. 7, 3 y 2 presentan

un efecto superior al del estado de la técnica.

Ejemplo B.

Ensayo con *Tetranychus* (resistente)

Disolvente: 3 partes en peso de dimetilformamida

5 Emulgente: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicol-éter

Para obtener un preparado adecuado de la sustancia activa se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente y este concentrado se diluye con agua hasta la concentración deseada.

10 Se tratan plantas de judías (porotos) (*Phaseolus vulgaris*), muy atacadas por el ácaro hilador común o ácaro hilador de las judías (*Tetranychus urticae*), sumergiéndolas en el preparado de sustancia activa de la concentración deseada.

15 Transcurrido el tiempo previsto, se determina la mortandad en %. 100 % significa que murieron todos los ácaros hiladores y 0 %, que no murió ninguno.

En este ensayo, por ejemplo, los compuestos de los ejemplos de preparación Nos. 7 y 3 presentan un efecto superior al del estado de la técnica.

20 Ejemplo C.

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

Insecto en ensayo: *Myzus persicae*

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulgente: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicol-éter

25

Para la producción de un pre-

parado adecuado de sustancia activa se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa con la cantidad indicada del disolvente, se agrega la cantidad indicada de emulgente y este concentrado se diluye con agua hasta la concentración deseada.

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

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

20 En este ensayo, por ejemplo, los compuestos de los ejemplos de preparación Nos. 3 y 7 presentan un efecto superior al del estado de la técnica.

Ejemplo D.

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

Insecto de ensayo: Phaedon cochlearia - larvas

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

5 Emulgente: 1 parte en peso de alquilaril-poliglicol-éter.

Para la producción de un preparado adecuado de sustancia activa se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa con la cantidad indicada del disolvente, se agrega la cantidad indicada de emulgente y este concentrado se diluye con agua hasta la concentración deseada.

10 El preparado de sustancia activa se mezcla íntimamente con el suelo, siendo prácticamente sin importancia la concentración de la sustancia activa en el preparado: solo es decisiva la cantidad en peso de sustancia activa por unidad de volumen de suelo, la que se indica en ppm (= mg/l). La tierra tratada se pone en macetas y en éstas se planta col (repollo) (Brassica oleracea).
15 Así, la sustancia activa puede ser absorbida del suelo por las raíces de las plantas y transportada a las hojas.

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

En este ensayo, por ejemplo, los compuestos de los ejemplos de preparación Nos. 3 y 7 presentan un efecto superior al del estado de la técnica.

Ejemplo E.

5 Ensayo de concentración límite

Nematodo de ensayo: *Meloidogyne incognita*

Disolvente: 3 partes en peso de acetona;

Emulgente: 1 parte en peso de alquilaril-poliglicol-éter

10 Para obtener un preparado adecuado de sustancia activa se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa con la cantidad indicada del disolvente, se agrega la cantidad indicada de emulgente y este concentrado se diluye con agua hasta la concentración deseada.

15 El preparado de sustancia activa se mezcla íntimamente con tierra muy infestada con los nematodos en ensayo. Para esto la concentración de la sustancia activa en el preparado no tiene prácticamente ninguna importancia: tan solo es decisiva la cantidad de sustancia activa por unidad de volumen de tierra, que se indica en ppm. Se coloca la tierra tratada en macetas, se siembra
20 lechuga y se mantienen las macetas a una temperatura de invernáculo de 27°C.

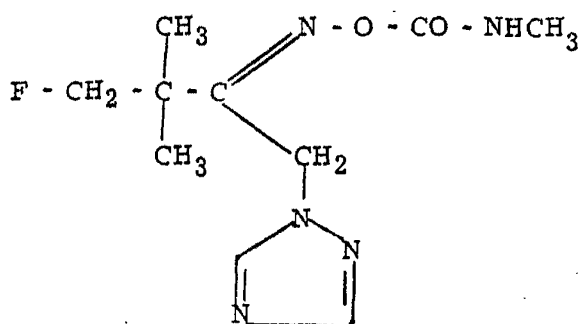
Al cabo de cuatro semanas se examinan las raíces de la lechuga en cuanto al ataque por nematodos (agallas en las raíces), y se determina en % el efecto de la sustancia
25 activa. El efecto es del 100 % si el ataque es evitado totalmente, mien-

tras que es del 0 %, si el ataque es igual al de las plantas testigo en tierra no tratada, pero igualmente infestada.

En este ensayo, por ejemplo, los compuestos de los ejemplos de preparación Nos. 3 y 7 presentan un efecto superior al del estado de la técnica.

Ejemplos de preparación

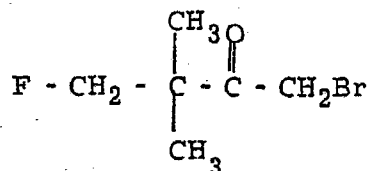
Ejemplo 1.



(Procedimiento b)

10 Se disuelven 6 g (0,03 mol) de 3,3-dimetil-4-fluoro-2-oximino-1-(1,2,4-triazol-1-il)-butano en 100 ml de cloruro de metileno y se agregan, agitando, 5 ml (0,06 mol) del isocianato de metilo. La solución se deja en reposo durante 12 horas a la temperatura ambiente y seguidamente se eliminan los componen-
15 tes volátiles por destilación en vacío. El residuo aceitoso se hace cristalizar frotándolo ligeramente en éter de petróleo. Se obtienen 7 g (90 % de la teoría) de 3,3-dimetil-4-fluoro-2-metilcarbamoyloximino-1-(1,2,4-triazol-1-il)-butano, de punto de fusión 78-79°C.

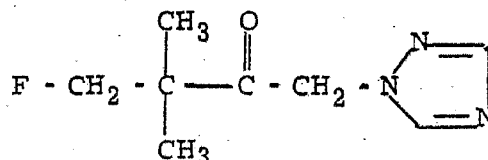
Preparación de las sustancias previas



Etapa 1:

Se disuelven 38 g (0, 32 mol) de 3, 3-dimetil-4-fluoro-butan-2-ona en 250 ml de éter y se agregan, de a gotas y enfriando a 20°C, 52 g (0, 325 mol) de bromo, se agita durante una hora más, se lava la solución etérea 5 veces con 100 ml de agua, se seca sobre sulfato de sodio y se concentra en vacío. La 1-bromo-3, 3-dimetil-4-fluoro-butan-2-ona resultante se utiliza en la reacción siguiente sin otra purificación

10

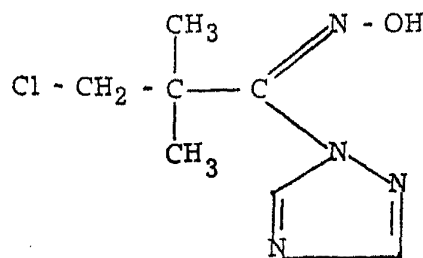


Etapa 2:

A una mezcla de 23, 1 g (0, 33 mol) de 1, 2, 4-triazol y 46, 2 g (0, 4 mol) de carbonato de potasio en 250 ml de acetona se le agrega, gota a gota, a la temperatura ambiente y enfriando, una solución en 50 ml de acetona de la 1-bromo-3, 3-dimetil-4-fluoro-butan-2-ona obtenida en la etapa 1. Se sigue agitando durante 4 horas a 20°C, el precipitado inorgánico, se separa por filtración en vacío y el filtrado se concentra en vacío. La 3, 3-dimetil-4-fluoro-1-(1, 2, 4-triazol-1-il)-butan-2-ona aceitosa resultante se utiliza en la reacción siguiente sin otra purificación.

20

siguiente.



Etapa 2.

Se disuelven 30,6 g

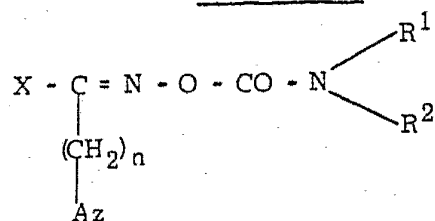
5 (0,44 mol) de 1,2,4-triazol y 59 g (0,55 mol) de carbonato de sodio en 300 ml de agua y seguidamente se agrega, gota a gota y a la temperatura ambiente, el 1,3-dicloro-2,2-dimetil-1-oximino-propano tal como se lo obtuvo en la etapa 1. Se agita durante 5 horas a 20°C y se
10 extrae varias veces con cloruro de metileno. Las fases reunidas de cloruro de metileno se secan sobre sulfato de sodio y se concentran en vacio. El residuo cristaliza después de frotarlo en éter diisopropílico. Se obtienen 13 g (17,5 % de la teoría, respecto del 3-cloro-2,2-dimetil-propanol usado en la etapa 1) de 3-cloro-2,2-dimetil-1-oximino-1-(1,2,4-triazol-1-il)-propano, de punto de fusión 148-153°C.


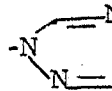
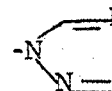
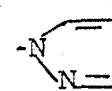
15

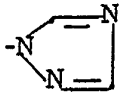
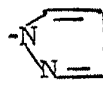
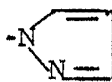
En forma análoga se obtienen

los siguientes ejemplos de la tabla 1.

Tabla 1.



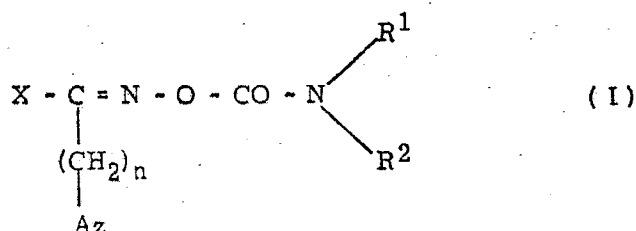
Ejem- plo No.	X	Az	n	R ¹	R ²	punto.de fu- sión (°C)
3	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $		1	H	CH ₃	aceite
4	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $		1	H	CH ₃	aceite
5	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{COO}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $		1	H	CH ₃	papilla de cristales
6	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $		1	H	CH ₃	146-49

Ejem- plo No.	X	Az	n	R ¹	R ²	punto de fusión (°C)
7	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl-CH}_2\text{-C-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		0	H	CH ₃	103-07
8	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{-C-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		0	H	CH ₃	aceite
9	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{-C-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		0	CH ₃	dímero	aceite

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar carbamatos sustituidos de alcanil-azolil-oximas, de fórmula general (I)



5 en la cual

Az representa un resto azolilo eventualmente sustituido;

R¹, hidrógeno o alquilo;

R², hidrógeno, alquilo, alquenilo, alquinilo, haloalquilo, halo-

10 R¹ representa alquilo;

R³ representa alquilo, haloalquilo, fenilo eventualmente sustituido, alcoxycarbonilo, el grupo -NR⁴R⁵ o un resto igual a aquel al que está unido el grupo -(S)_m-R³;

R⁴ representa alquilo;

15 R⁵, alquilo, dialquilcarbamoilo, alcoxycarbonilo, alqueniloxicarbonilo, alquiniloxicarbonilo o fenilsulfonilo eventualmente sustituido, o

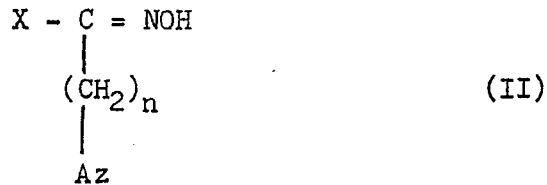
R⁴ y R⁵, conjuntamente con el átomo de N, representan un ciclo que contiene eventualmente otro heteroátomo;

20 X es alquilo sustituido;

m es 1 ó 2, y

n, es 0 ó 1,
 y sus sales de adición de ácidos y sus complejos de sales metálicas compatibles desde el punto de vista fisiológico; caracterizado porque se carbamoilan oximas de fórmula (II)

5



10

en la cual Az, X y n tienen los significados arriba indicados, y, en caso dado, para el caso de que en los oximcarbamatos así obtenidos de fórmula I, R¹ signifique hidrógeno y R² signifique alquilo C₁₋₄, se hacen reaccionar los oximcarbamatos de fórmula IV con cloruros de sulfeno de fórmula



en la cual R³ y m tienen los significados arriba indicados.

15

2.- Procedimiento para preparar carbamatos sustituidos de alcanil-azolil-oximas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 52 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 15 ENE. 1906

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. de los GUINIZ ABESO Y PUMBU
 Dr. p. Firmados J. S. de los

