



404466

PATENTE DE INVENCION

Le A 13 777-Sp.

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES INSECTICIDAS  
Y ACARICIDAS.-

*Solicitante* BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente  
en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.-

Int. Cl. <sup>2</sup> : <u>C07C/A01N</u>
--

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar composiciones insecticidas y acaricidas a base de nuevos ésteres arílicos N-carboxilados de ácido N-metilcarbámico.

5. Ya se ha dado a conocer que ésteres arílicos

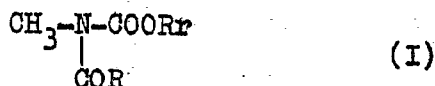
404466



5. N-acilados de ácido N-metilcarbámico tienen propiedades insecticidas. Mientras que la toxicidad para animales de sangre caliente de esos compuestos es generalmente más favorable en comparación con los carbamatos; al efecto insecticida de los conocidos carbamatos N-acilados no satisface (compárese: Patente británica No. 982.235).

Ahora se ha encontrado que tienen fuertes propiedades los nuevos ésteres arílicos N-carboxilados de ácido N-metilcarbámico de la fórmula general

10.



15.

en la cual representan Ar un radical fenilo, naftilo, dihidrobenzofuranilo o indanilo eventualmente substituido por alquilo, alquenilo, alquinilo, alcoxi, alquenoxi, alquinox, alquilmercapto, alquenilmercapto, alquinilmercapto, dialquilamino, trihalogenometilo, halógeno, nitro, ciano, cicloalquilo, formamidino, dioxolanilo, dioxanilo, dialcoximetilo, y R un radical alcoxi, alquenoxi, alquinox, cicloalquiloxi, amino, alquilmercapto, arilmercapto eventualmente substituido u OAr, teniendo Ar el significado precedentemente definido.

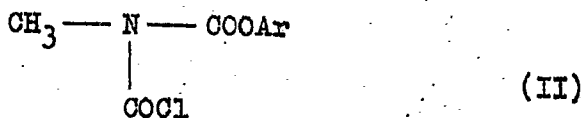
20.

25.

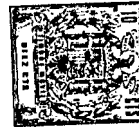
Además, se ha encontrado que se obtienen los ésteres arílicos N-carboxilados de ácido N-metilcarbámico de la fórmula (I), de tal manera que

A) ésteres arílicos de ácido N-clorocarbonil-N-metilcarbámico de la fórmula

30.



404466

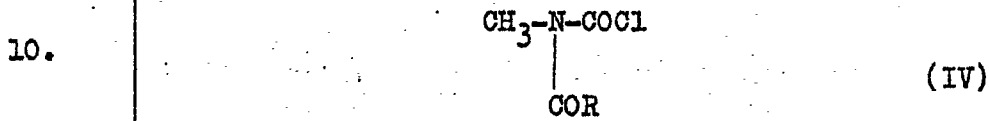


en la cual Ar tiene el significado arriba definido, se hacen reaccionar con compuestos de la fórmula



5. en la cual R tiene el significado arriba indicado, en presencia de un diluyente y eventualmente de un agente ligador de ácidos, o de tal manera que

B) compuestos de la fórmula



en la cual R tiene el significado arriba especificado, se hace reaccionar con un fenol de la fórmula



en la cual Ar tiene el significado arriba definido, en presencia de un diluyente y eventualmente de un agente ligador de ácidos.

20. Es pronunciadamente sorprendente el hecho de que los compuestos según la invención muestran una potencia insecticida y acaricida superior a aquella de ésteres arílicos de ácido N-acil-N-metilcarbámico. Por consiguiente, los compuestos según la invención representan un enriquecimiento de la técnica.

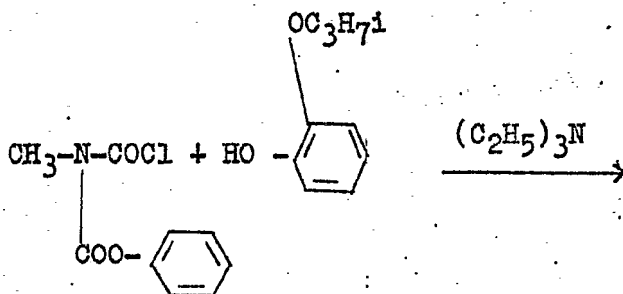
25. Aplicándose, como sustancia de partida, el éster fenílico de ácido N-clorocarbonil-N-metilcarbámico y el 2-isopropoxifenol, el desarrollo de la reacción puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas

404466

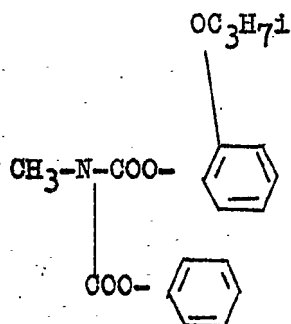
- 4 -



5.



10.



15.

20.

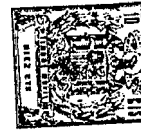
Los ésteres arílicos de ácido N-clorocarbonil-N-metilcarbámico son en parte conocidos y pueden ser preparados ya sea por fosgenación de correspondientes ésteres arílicos de ácido N-metilcarbámico según la Patente alemana Acta 1.259.871 examinada y publicada, o sea por reacción de la conocida bis-clorocarbonil-metilamina (compárese: *Organic Synthesis* 1970, 542) con un fenol.

25.

Los fenoles, respectivamente los Ar-oxi-compuestos necesarios para la reacción, están definidos en forma general por las fórmulas (V) y (II), respectivamente, representando Ar preferiblemente radicales fenilo, naftilo, indanilo y dihidrobenzofuranilo que pueden estar substituidos preferiblemente por radicales alquilo, alquenilo, alquinilo, alcoxi, alquenoxi, alquinox, alquilmercapto, alquenilmercapto, alquilmercapto de bajo peso molecular con hasta 4 átomos de carbono,

30.

404466



5. por dimetilamino, trifluorometilo, cloro, bromo, fluor, nitro, ciano, por radicales alquilo con 5 a 6 átomos de carbono de anillo substituidos por alquilo de bajo peso molecular, por los radicales N,N-dimetil- y N,N-dietyl-formamidina, por los radicales dioxolanilo y dioxanilo eventualmente substituidos por alquilo de bajo peso molecular, o por un radical dialcoximetilo de bajo peso molecular.
10. Los compuestos de la fórmula general (III) necesarios para la reacción según el invento, son preferiblemente alcanoles, alquenoles, alquinoles de bajo peso molecular eventualmente substituidos, alquilmercaptanos, amoniaco, aminas alifáticas, cicloalifáticas, heterocíclicas o aromáticas primarias o secundarias, arilmercaptanos substituidos por alquilo de bajo peso molecular o por cloro, o los fenoles arriba citados.
15. Compuestos de la fórmula (I) apropiados de acuerdo con la invención, por consiguiente, son:  
los ésteres fenílico, 2-isopropoxifenílico, 3,5-dimetil-4-metilmercapto-fenílico, 3-metil-4-dimetilaminofenílico, 2-ciclopentilfenílico, 2-dioxolanilfenílico, 2-clorofenílico, 4-tolílico, 2-metoxi-4-metilfenílico, 4-trifluorometilfenílico, 4-nitrofenílico, 2-aliloxifenílico, 4-propargilfenílico, los ésteres 1-naftílico, 7-(2,2-dimetil-2,3-dihidrobencofuranílico), 3-dimetilformamidinofenílico, metílico, isopropílico, sec-butílico, metalílico y propargílico de ácido N-(fenoxicarbonil)-N-metil-carbámico; amida, dimetilamida, alilamida, dodecilamida, ciclohexilamida, anilida, 4-cloroanilida, 3-nitroanilida, 4-anisida, morfólida y 2-piridilamida de ácido N-(fenoxicarbonil)-N-metilcarbámico, el éster 2-isopropoxifenílico de ácido N-(2-isopropoxifenilcarbonil)-N-
- 20.
- 25.
- 30.

404466

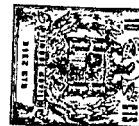


5. metilcarbámico, los ésteres 3,5-dimetil-4-metilmercapto-fenílico, 2-ciclopentilfenílico, tiometílico, tiobutílico, tiofenílico, 4-clorotiofenílico de ácido N-(2-isopropoxifenilcarbonil)-N-metilcarbámico, dimetilamida de ácido N-(2-isopropoxifenilcarbonil)-N-metilcarbámico, dimetilamida de ácido N-(2-isopropoxifenilcarbonil)-N-metilcarbámico, los ésteres alílico, 2-cloroetílico, 2-metoxietílico, 2-dietilaminoetílico y 2-etilmercaptoetílico de ácido N-(2-isopropoxifenilcarbonil)-N-metilcarbámico, los ésteres 2-clorofenílico, 2-dioxolanilfenílico, 2-isopropilfenílico, la metilamida, la dialilamida, los ésteres ciclopentílico, benoílico y 4-nitrobenoílico de ácido N-(3-metil-4-dimetilaminofenoxycarbonil)-N-metilcarbámico, los ésteres 2-metoxifenílico, etílico, propargílico e isopropílico de ácido N-(1-naftoxicarbonil)-N-metilcarbámico,
10. los ésteres 2-dioxolanilfenílico, butílico, tioetílico y tio-4-metilfenílico y la isopropilamida de ácido N-(2,2-dimetil-2,3-dihidrobenzofuranoxi)-N-metilcarbámico.

15. Como diluyentes entran en consideración todos los disolventes orgánicos inertes. A éstos pertenecen éteres, tales como éter dietílico, tetrahidrofurano y dioxano; hidrocarburos, tales como benceno, e hidrocarburos clorados, tales como cloroformo y clorobenceno.

20. Sin embargo, puede llevarse a cabo la reacción también en agua o en un exceso de un compuesto RH de la fórmula (III) tal como p.ej. metanol, butanol o ciclohexanol.

25. Para ligar el ácido clorhídrico formado en la reacción, a la mezcla de reacción se agrega una base terciaria, tal como trietilamina, o bases inorgánicas, tales como hidróxidos o carbonatos de álcalis. En el caso dado, puede partirse también directamente de las sales alcalinas de los compues-
- 30.



tos RH, tales como fenolatos, alcoholatos o mercáptidos de álcalis.

Las temperaturas de reacción pueden variar dentro de un margen amplio; por lo general, se trabaja entre 0° y 100°C, preferiblemente entre 20° y 40°C.

5.

En la realización del procedimiento según la invención, por lo general, se trabaja con cantidades molares. En muchos casos, se ha comprobado ser ventajoso aplicar los compuestos RH de la fórmula (III) en un exceso de hasta un 100 %, preferiblemente de hasta un 20 %.

10.

A los insectos chupadores pertenecen esencialmente pulgones (Aphidae), tales como el pulgón verde del duraznero (*Myzus persicae*), el pulgón negro de las habichuelas (*Doralis fabae*); el pulgón de la avena (*Rhopalosiphum padi*), el pulgón de las arvejas (*Macrosiphum pisi*), el pulgón de las papas (*Macrosiphum solnifolii*); además, el pulgón de agalla del grosellero (*Cryptomyzus korschelti*), el pulgón harinoso de manzanos (*Sappahis mali*), el pulgón harinoso de ciruelos (*Hyalopterus arundinis*) y el pulgón negro de cerezos (*Myzus cerasi*); además, cochinillas (*Coccina*), por ejemplo, la cochinilla de la hiedra (*Aspidiotus hederae*) la cochinilla de los agrinos (*Leucanium hesperidum*), así como el pulgón pegajoso (*Pseudococcus maritimus*); tisanópteros (*Thysanoptera*), tales como *Hercinothrips femoralis*, y chinches, por ejemplo, la chinche de las remolachas (*Piesma quadrata*), la chinche del algodón (*Dysdercus intermedius*), la chinche de cama (*Cimex lectularius*), la chinche feroz (*Rhodnius prolixus*) y la chinche de Chagas (*Triatoma infestans*); además, cigarras, tales como *Euscelis bilobatus* y *Nephotettix bipunctatus*.

15.

20.

25.

30.

En cuanto a los insectos mordedores, principalmente



404466

- han de mencionarse las orugas de mariposas (Lepidoptera), tales como la palomilla de las coles (*Plutella maculipennis*), la lagarta peluda (*Lymantria dispar*), la esfinge ano de oro (*Euproctis chrysorrhoea*), la oruga de librea (*Malacosoma neustria*); además, la noctuela de las coles (*Mamestra brassicae*) y la noctuela de los sembrados (*Agrotis segetum*), la gran píeride de las coles (*Pieris brassicae*), la pequeña falena invernal (*Cheimatobia Brumata*), la lagarta pequeña de la encina (*Tortrix viridana*), la oruga negra de antiope (*Laphygma frugiperda*) y la rosquilla negra del algodón egipcio (*Prudenia litura*); además, la polilla de textiles (*Hyponomeuta padella*), la polilla de la harina (*Ephestia kühniella*) y la gran polilla de la cera (*Galleria mellonella*).

- Además, a los insectos mordedores pertenecen los coleópteros (Coleoptera), p.ej. el gorgojo (*Sitophilus granarius*)=(*Calandra granaria*), la dorifera (*Leptinotarsa decemlineata*), la crisomela de la romaza (*Gastrophysa viridula*), la crisometa del rábano picante (*Phaedon cochleariae*), el escarabajo brillante de la colza (*Meligethes aeneus*), el coleóptero del frambueso (*Byturus tomentosus*), el gorgojo de las habichuelas (*Bruchidius = Acanthoscelides obtectus*), el dermesto (*dermestes frischii*), el escarabajo de Khapra (*Trogoderma granarium*), el gorgojo pardo rojizo de la harina de arroz o tribolio castaño (*Tribolium castaneum*), el gorgojo del maíz (*Calandra o Sitophilus zeamais*), el anobio de pán (*Stegobium paniceum*), el tenebrio común (*Tenebrio molitor*) y la carcoma dentada de los cereales (*Oryzaephilus surinamensis*), pero también las especies que habitan en la tierra, p.ej. larvas de eláteros (*Agriotes spec.*) y larvas de abejorros (*Melolontha melolontha*); cucarachas, tales como la cucaracha alemana (*Blat-*



- ttella germanica), la cucaracha americana (*Periplaneta americana*), la cucaracha de Madeira (*Leucophaea* o *Rhyparobia madeirae*), la cucaracha negra de las cocinas (*Blatta orientalis*), la cucaracha gigante (*Blaberus giganteus*) y la cucaracha gigante negra (*Blaberus fuscus*), así como *Henschoutenia flexivitta*; además, ortópteros, p.ej. el grillo (*Acheta domesticus*); comejenes, tales como los comejenes de tierra (*Reticulitermes flavipes*) e himenópteros, tales como las hormigas, la hormiga de la pradera (*Lasius niger*).
- 5.
10. Los dípteros comprenden esencialmente las moscas, tales como las drosófilas (*Drosophila melanogaster*), la mosca de frutas del Mediterráneo (*Ceratitis capitata*), la mosca doméstica (*Musca domestica*), la pequeña mosca doméstica (*Fannia canicularis*), la mosca brillante (*Phormia aegina*) y el moscón azul de la carne (*Calliphora erythrocephala*), así como el tábano (*Stomoxys calcitrans*); además, mosquitos, por ejemplo cénzalos, tales como el mosquito de la fiebre amarilla (*Aedes aegypti*), el mosquito doméstico (*Culex pipiens*) y el mosquito de la malaria (*Anopheles stephensi*).
- 15.
20. A los ácaros (*Acari*) pertenecen particularmente los ácaros hiladores (*Tetranychidae*), tales como el ácaro hilador de habichuelas (*Tetranychus telarius* = *Tetranychus althaeae* o *Tetranychus urticae*) y el ácaro hilador de los frutales (*Paratetranychus pilosus* = *Panonychus ulmi*), ácaros de agallas, p.ej. el ácaro de agalla del grosellero (*Eriophyes ribis*) y tarsonemidos, p.ej. el ácaro amarillo o de la punta de brotes (*Hemitarsonemus latus*) y el ácaro del fresal o de ciclámenes (*Tarsonemus pallidus*); finalmente el arador del cuero (*Ornithodoros moubata*).
- 25.
30. En la aplicación contra insectos nocivos para la hi-



404466

giene y provisiones, particularmente moscas y mosquitos, los productos del procedimiento se distinguen, además, por un excelente efecto residual sobre madera y arcilla, así como por una buena resistencia a alcalis sobre bases encaladas.

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

10. Las sustancias activas pueden ser aplicadas como tales, en forma de sus formulaciones o en las formas de aplicación de ellas preparadas, tales como soluciones listas para el uso, concentrados emulsionables, emulsiones, suspensiones, polvos rociables, pastas, polvos solubles, agentes de espolvoreo y granulados. La aplicación es efectuada en la forma usual, p.ej. por rociada, pulverización, nebulización,
15. espolvoreo, esparcimiento, fumigación, gasificación, riego, desinfección o incrustación.

20. Las concentraciones de la sustancia activa en las preparaciones listas para aplicar, pueden variar dentro de límites amplios. Por lo general, están entre 0,0001 y 10 %, preferiblemente entre 0,01 y 1 %.

Las sustancias activas pueden ser aplicadas también con buen resultado en el procedimiento o de volumen ultrabajo, donde es posible aplicar formulaciones de hasta un 95 % o hasta de un 100 %.

25. Las sustancias activas según el invento pueden ser elaboradas en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas formulaciones son producidas en forma conocida, p.ej. mezclándose las sustancias activas con diluyentes, vale decir, disolventes líquidos y/o sustancias de vehículo, even-
- 30.



- tualmente con el empleo de agentes tensioactivos, vale decir, emulsivos y/o agentes dispersantes, pudiendo emplearse, p.ej. en el caso de la utilización del agua como diluyente, eventualmente disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Entran en consideración esencialmente, como disolventes líquidos: hidrocarburos aromáticos (p.ej. xileno, benceno), hidrocarburos aromáticos clorados (p.ej. clorobenzenos), parafinas (p.ej. fracciones de aceite mineral), alcoholes (p.ej. metanol, butanol), disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y sulfóxido de dimetilo, así como agua: como substancias sólidas de vehículo: minerales naturales molidos (p.ej. caolines, arcillas, talco, creta) y minerales sintéticos molidos (p.ej. ácido silícico altamente disperso, silicoatos); como emulsivos: emulsivos no ionogenos y aniónicos, tales como ésteres de polioxetileno y ácidos grasos, éteres de polioxietileno y alcoholes grasos, p.ej. ésteres alquilarilpoliglicólicos, sulfonatos alquílicos y arílicos; como agentes dispersantes: p.ej. lignina, lejías de desecho de sulfito, metil-celulosa.
20. Como agente de comparación en los siguientes ejemplos biológicos que representan tan solo una selección, salvo indicación contraria, sirve el siguiente compuesto:



Ejemplo A.

30. Ensayo de dosis letal  $DL_{100}$   
 Insectos de ensayo: *Aedes aegypti*

404466



Disolvente: acetona.

Se recogen 2 partes en peso de la substancia activa en 1000 partes en volumen de disolvente, Se diluye la solución así obtenida con disolvente ulterior hasta las concentraciones deseadas.

5.

Con una pipeta se colocan 2,5 ml de la solución de substancia activa en una placa de Petri. Sobre el fondo de la placa de Petri se encuentra un papel para filtrar de un diámetro de aproximadamente 9,5 cm. La placa de Petri queda abierta hasta que el disolvente se haya evaporado totalmente.

10.

Según la concentración de la solución de substancia activa, resulta diferente la cantidad de substancia activa por m<sup>2</sup> de papel para filtrar. Subsiguientemente se introducen unos 25 insectos de ensayo en la placa de Petri y se la cubre con una tapa de vidrio.

15.

Se examina el estado de los insectos de ensayo al cabo de 6 horas a contar de la iniciación de los ensayos. Se determina la destrucción en %.

Las substancias activas, sus concentraciones, los insectos de ensayo y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla:

20.

T A B L A 1

Ensayo de dosis letal DL<sub>100</sub>

Substancias activas	Concentración de la substancia activa % en la solución	destrucción en %
<u>Substancia de comparación</u>	0,2	100
	0,04	100
	0,008	100
	0,0016	100
	0,00032	10

25.



T A B L A 1 (Continuación)

Ensayo de dosis letal DL<sub>100</sub>

Substancias activas	concentración de la substancia activa % en la solución	destrucción en %
---------------------	--	------------------

5.

<u>Substancia según el invento</u>	0,2	100
	0,04	100
	0,008	100
	0,0016	100
	0,00032	100

Ejemplo B.

10.

Ensayo de tiempo letal TL<sub>100</sub>Insectos de ensayo: *Blatella germanica* (hembras).

Se recogen 2 partes en peso de substancia activa en 1000 partes en peso del disolvente. Se diluye la solución así obtenida con disolvente ulterior hasta la concentración menor deseada.

15.

Con una pipeta se introducen 2,5 ml de la solución de substancia activa en una placa de Petri. Sobre el fondo de la placa de Petri se encuentra un papel para filtrar de un diámetro de aproximadamente 9,5 cm. La placa de Petri permanece abierta, hasta que el disolvente se haya evaporado totalmente. Según la concentración de la solución de substancia activa, resulta diferente la cantidad de substancia activa por m<sup>2</sup> de papel para filtrar. Subsiguientemente se colocan unos 25 insectos de ensayo en la placa de Petri y se la cubre con una tapa de vidrio.

20.

25.

Se vigila el estado de los insectos de ensayo hasta los 3 días a contar del comienzo de los ensayos. Se determina el tiempo necesario para una destrucción al 100 % de los insectos.

30.

Las substancias activas, sus concentraciones y los

404466

- 14 -



resultados surgen de la siguiente Tabla 2.

T A B L A 2

Ensayo de tiempo letal TL<sub>100</sub>

Substancias activas	concentración de la substancia activa % en la solución	TL <sub>100</sub>
5. <u>Substancia de comparación</u>	0,2	150
	0,04	72 <sup>h</sup> = 20%
10. <u>Substancias según el invento</u>	0,2	60'
	0,04	120'
	0,008	72 <sup>h</sup> = 60%
15. 11	0,2	90'
	0,04	72 <sup>h</sup> = 80%
20. 12	0,2	90'
	0,04	6 <sup>h</sup>
	0,008	72 <sup>h</sup> = 20%

Ejemplo C.

Ensayo de tiempo letal TL<sub>100</sub>

Insectos de ensayo: *Sitophilus granarius*

Disolvente: acetona.

20. Se recogen 2 partes en peso de substancia activa en 1000 partes en peso del disolvente. Se diluye la solución así obtenida con disolvente ulterior hasta la concentración menor deseada.

25. Con una pipeta se introducen 2,5 ml de la solución de substancia activa en una placa de Petri. Sobre el fondo de la placa de Petri se encuentra un papel para filtrar de un diámetro de aproximadamente 9,5 cm. La placa de Petri permanece abierta, hasta que el disolvente se haya evaporado totalmente. Según la concentración de la solución de substancia activa, resulta diferente la cantidad de substancia activa por m<sup>2</sup> de papel para filtrar. Subsiguientemente se colocan unos 25 insectos.

30.



tos de ensayo en la placa de Petri y se la cubre con una tapa de vidrio.

5. Se vigila el estado de los insectos de ensayo hasta los 3 días a contar del comienzo de los ensayos. Se determina el tiempo necesario para una destrucción al 100 % de los insectos.

Las sustancias activas, sus concentraciones y los resultados surgen de la siguiente Tabla 3.

T A B L A 3

10.

Ensayo de tiempo letal TL<sub>100</sub>

Substancias activas	concentración de la substancia activa % en la solución	TL <sub>100</sub>
<u>Substancia de comparación</u>	0,2 0,04 0,008	90' 150' 72 <sup>h</sup> =10%

15.

Substancia según el invento

11

0,2  
0,04  
0,008

90'  
120'  
24<sup>h</sup>

20.

Ejemplo D.

Ensayo con larvas de mosquitos

Insectos de ensayo: Aedes aegypti-larvas

Disolvente: 99 partes en peso de acetona

25.

Emulsivo: 1 parte en peso de éter bencilhidroxidifenilpoliglicólico.

Para la producción de una preparación adecuada de substancia activa, se disuelven 2 partes en peso de la substancia activa en 1000 partes en volumen del disolvente que contiene el emulsivo en la cantidad arriba indicada. Se diluye la solución así obtenida con agua hasta la concentración más

30.



baja deseada.

Se introducen las preparaciones acuosas de sustancia activa en vasos y subsiguientemente se colocan en cada vaso unas 25 larvas de mosquitos.

5. Al cabo de 24 horas, se determina en % el grado de destrucción, significando 100 % que fueron matadas todas las larvas, mientras que 0 % significa que no fué matada ninguna larva.

10. Las sustancias activas, sus concentraciones, los insectos de ensayo y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla 4.

T A B L A 4

Ensayo con larvas de mosquitos

Substancia activa	concentración de la sustancia activa en la solución en ppm	grado de destrucción en %
<u>Substancia de comparación</u>		
	10	100
	1	0
<u>Substancias según el invento</u>		
13	10	100
	1	100
12	10	100
	1	100
5	10	100
	1	100
7	10	100
	1	50
14	10	100
	1	100

Ejemplo E.

Ensayo de efecto residual

30. Insectos de ensayo: Musca domestica y Aedes aegypti



Substancia de base para un polvo mojable, consistente en:

3 % de diisobutilnaftalin-1-sulfonato de sodio

6 % de lejía de desecho de sulfito, parcialmente condensado  
con anilina

5. 40 % de ácido silícico altamente disperso, conteniendo CaO  
51 % de caolín coloidal.

Para la producción de una preparación adecuada de  
substancia activa, se mezcla intimamente 1 parte en peso de  
la substancia activa con 9 partes en peso de la substancia  
10. de base para polvo mojable. El polvo rociable así obtenido  
es suspendido en 90 partes de agua.

La suspensión de substancia activa es rociada en  
una cantidad de aplicación de 1 g de substancia activa por m<sup>2</sup>  
sobre superficies de base de diversos materiales.

15. A determinados intervalos, se examinan los recubri-  
mientos rociados en cuanto a su efecto biológico.

A este propósito, se colocan los insectos de ensa-  
yo sobre las superficies de base tratadas. Encima de los inse-  
tos de ensayo se dispone un cilindro chato que en su extremo  
20. superior está cerrado por un tejido de alambre, a fin de impe-  
dir el escape de los insectos de ensayo. Al cabo de 8 horas  
de permanencia de los insectos sobre la superficie de base,  
se determina en % la destrucción de los insectos de ensayo.

25. Las substancias activas, la clase de las bases de  
ensayo y los resultados se encuentran indicados en la siguien-  
te tabla:

404466

T A B L A 5

Ensayo de efecto residual

destrucción de los insectos en %,  
edad de los revestimientos de tra-  
tamiento de las bases en semanas: 20

1 2 3 4 6 8 12 16 20

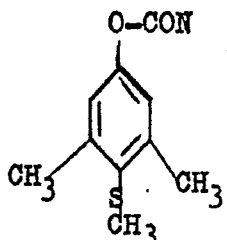
Substancias activas	material de base ensayado	insectos de ensayo	1	2	3	4	6	8	12	16	20
Substancia de comparación	madera terciada	Musca domestica	100	100	80	-	-	-	-	-	-
Substancias según el invento 5	madera terciada	Musca domestica	100	100	100	100	100	100	100	100	90
2	madera terciada	Musca domestica	100	100	100	100	100	100	100	90	-
4	madera terciada	Musca domestica	100	100	100	100	100	100	100	100	90
7	madera terciada	Musca domestica	100	100	100	100	100	100	100	90	-
8	madera terciada	Musca domestica	100	100	100	100	100	100	100	90	-
Substancia de comparación	arcilla encoalada	Aedes aegypti	30	-	-	-	-	-	-	-	-
O-CON CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> (conocido)	arcilla encoalada	Aedes aegypti	100	70	-	-	-	-	-	-	-
Substancia según el invento	arcilla encoalada	Aedes aegypti	100	100	100	100	90	-	-	-	-
5	arcilla encoalada	Aedes aegypti	100	100	100	100	100	100	100	100	90
7	arcilla encoalada	Aedes aegypti	100	100	100	100	100	100	100	100	90
8	arcilla encoalada	Aedes aegypti	100	100	100	30	-	-	-	-	-

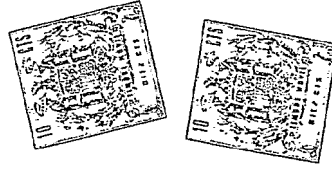


404466

404466

T A B L A 5

Substancias activas	Ensayo de efecto material de base ensayado	residu insec de en
Substancia de comparación	madera terciada	Musc dome
Substancias según el invento	madera terciada	Musc dome
5		
2	madera terciada	Musc dome
4	madera terciada	Musc dome
7	madera terciada	Musc dome
8	madera terciada	Musc dome
Substancia de comparación	arcilla encalada	Aede
 <p>O-CON CH<sub>3</sub> COCH<sub>3</sub> (conocido)</p>	arcilla encalada	Aede
Substancia según el invento		
5	arcilla encalada	Aede
7	arcilla encalada	Aede
8	arcilla encalada	Aede



404466

residual

insectos de ensayo	destrucción de los insectos en %, edad de los revestimientos de tratamiento de las bases en semanas:								
	1	2	3	4	6	8	12	16	20
Musca domestica	100	100	80	-	-	-	-	-	-
Musca domestica	100	100	100	100	100	100	100	90	-
Musca domestica	100	100	100	100	100	100	90	-	-
Musca domestica	100	100	100	100	100	100	100	100	90
Musca domestica	100	100	100	100	100	100	90	-	-
Musca domestica	100	100	100	100	100	100	90	-	-
Aedes aegypti	30	-	-	-	-	-	-	-	-
Aedes aegypti	100	70	-	-	-	-	-	-	-
Aedes aegypti	100	100	100	100	90	-	-	-	-
Aedes aegypti	100	100	100	100	100	100	100	90	-
Aedes aegypti	100	100	100	30	-	-	-	-	-



Ejemplo F.

Ensayo con larvas de *Phaedon*

Disolvente: 3 partes en peso de dimetilformamida

Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

5. Para la producción de una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa con la cantidad indicada del disolvente que contiene la cantidad indicada del emulsivo, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

10. Se rocía la preparación de sustancia activa sobre hojas de col (*Brassica oleracea*) hasta su mojadura al grado de formación de gotas y sobre las hojas se colocan larvas de la crisomela del rábano picante (*Phaedon cochleariae*).

15. Al cabo de los tiempos indicados, se determina en % el grado de destrucción, significando 100 % que fueron matadas todas las larvas, mientras que 0 % significa que no fué matada ninguna larva.

20. Las sustancias activas, sus concentraciones, los tiempos de evaluación y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla 6.

T A B L A 6

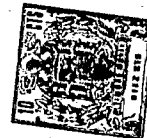
(Insectos nocivos para plantas)

Ensayo con larvas de *Phaedon*

Substancias activas	Concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 3 días
Substancia de comparación:	0,2	100
	0,02	0
4	0,2	100
	0,02	80
30. 11	0,2	100
	0,02	100

404466

- 20 -



T A B L A 6 (Continuación)

(Insectos nocivos para plantas)

Ensayo con larvas de Phaedon

5.	Substancias activas	Concentración de la substancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 3 días
	12	0,2 0,02	100 90
	13	0,2 0,02 0,002	100 100 50
10.	3	0,2 0,02 0,002	100 100 100
	8	0,2 0,02 0,002 0,0002	100 100 100 50
15.	6	0,2 0,02 0,002	100 100 100
	14	0,2 0,02 0,002	100 100 50

Ejemplo G.

Ensayo con Doralis (efecto sistemático)

20. Disolvente: 3 partes en peso de dimetilformamida

Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

25. Para obtener una preparación adecuada de substancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la substancia activa con la cantidad indicada de disolvente que contiene la cantidad indicada de emulsivo, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

30. Con la preparación de substancia activa se riegan plantas de habichuela (*Vicia faba*) fuertemente por el pulgón negro de la haba (*Doralis fabae*), de tal modo que la preparación penetra en el suelo sin mojar las plantas de habichuela.

404466



La sustancia activa es absorbida por las plantas desde el suelo y así llega a las hojas atacadas.

Al cabo del tiempo indicado, se determina el grado de destrucción en %, significando 100 % que fueron matados todos los pulgones, y 0 % que no fué matado ningún pulgón.

5.

Las sustancias activas, sus concentraciones, el tiempo de evaluación y los resultados surgen de la siguiente tabla 7:

T A B L A 7.

10.

(Insectos nocivos para plantas)

(Ensayo con Doralis (efecto sistemático))

Substancias activas	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 4 días
Substancia de comparación	0,2 0,02	100 40
$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{O}-\text{CO}-\text{N}-\text{CO}-\text{CH}_3 \\    \\  \text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2  \end{array}  $		
Substancias según el invento		
4	0,2 0,02	100 100
11	0,2 0,02 0,002	100 100 50
13	0,2 0,02	100 100
9	0,2 0,02	100 100
14	0,2 0,02	100 100

20.

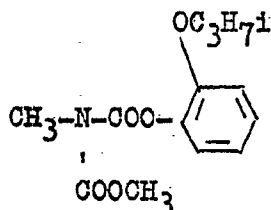
25.

404466



Ejemplo 1.

5.



10.

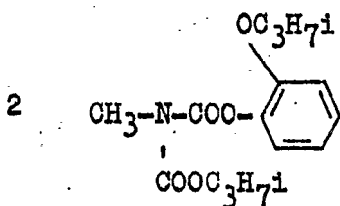
17 g del éster 2-isopropoxifenílico del ácido N-(clorocarbonil)-N-metilcarbámico se disuelven en 70 ml de dioxano bajo adición de 10 ml de metanol y se calienta la solución durante una hora a la temperatura de ebullición, desarrollándose continuamente HCl. Después del enfriamiento, se concentra la solución en vacío y se destila el producto de reacción. Se obtienen 11 g del compuesto de la fórmula arriba indicada del P.e.  $0,15 = 155-160^\circ\text{C}$ ;

15.

$$n_D^{20} = 1,5047.$$

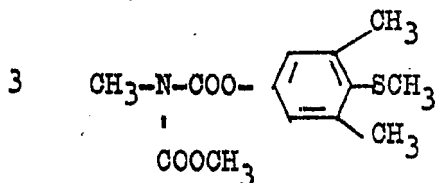
Análogamente se obtienen:

20.



$$\text{P.e.: } 0,04 \quad 125-128^\circ \quad n_D^{20} : 1.4929$$

25.

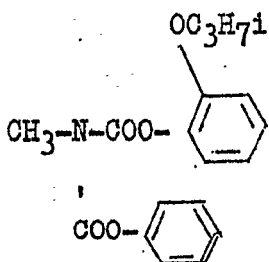


$$\text{P.e.: } 0,3 \quad 168-176^\circ \quad n_D^{20} : 1.5552$$

30.



## Ejemplo 4.



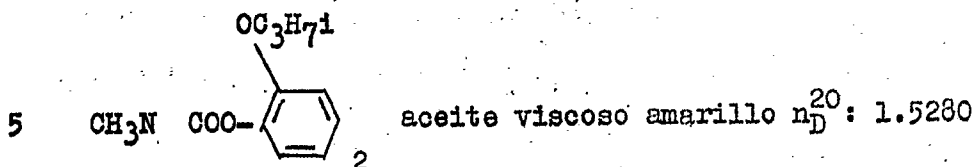
10. 13,5 g del éster 2-isopropoxifenílico del ácido N-(clorocarbonil)-N-metilcarbámico y 4,7 g de fenol se disuelven en 100 ml de tolueno y se mezcla la solución a la temperatura ambiente con 7 ml de trietilamina, subiendo la temperatura hasta aproximadamente 40°C. Por filtración a succión en frío se separan 6,5 g de hidrocioruro de amina terciaria, se concentra el filtrado en vacío y se destila el residuo.

15. Se obtienen 15 g del compuesto arriba identificado del

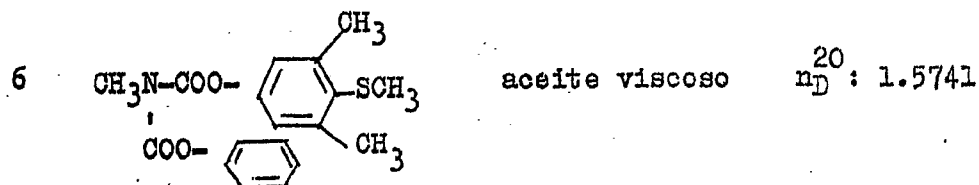
P.e.: 0,04 = 173-178°C;  $n_D^{20} = 1,5412$ .

Análogamente se obtienen:

20.



25.

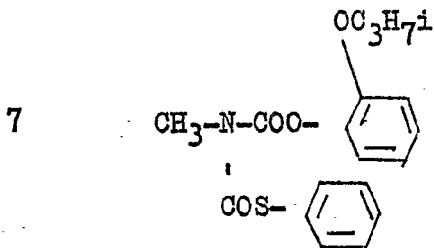


30.

404466

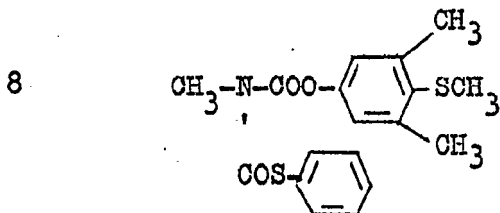


5.



P.e.: 0,04:180-183°  $n_D^{20}$ : 1.5738

10.

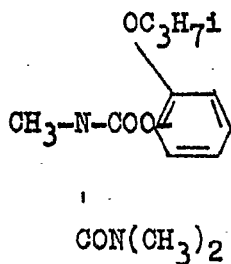


P.f. = 103°

15.

Ejemplo 9.

20.

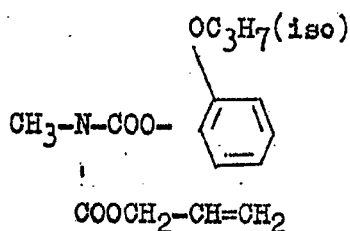


25.

En la solución de 10 g del éster 2-isopropoxifenílico del ácido N-(clorocarbonil)-N-metilcarbámico en 100 ml de tolueno se introducen aproximadamente 5 g de dimetilamina, subiendo la temperatura hasta 45°C. Se recoge por succión en frío el hidrocioruro de amina y se concentra en vacío. Como residuo queda 9,5 g del producto arriba identificado en forma de un aceite viscoso del  $n_D^{20}$  = 1,5152.

Ejemplo 10.

5.



10.

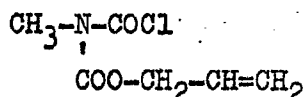
17,8 g del éster alílico del ácido N-clorocarbonil-N-metilcarbámico y 15,2 g de O-isopropoxifenol se disuelven en 200 ml de benceno y se mezcla la solución con 11 g de trietilamina. La reacción es exotérmica. Al cabo de 2 horas, por succión en frío se separa el hidrocloreuro de trietilamina y se lava la fase bencénica 2 veces con agua. Después del secamiento con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , se elimina el disolvente por destilación.

15.

Queda un aceite amarillo (20 g);  $n_D^{20} = 1,5850$ .

El éster alílico del ácido N-clorocarbonil-N-metilcarbámico es preparado como sigue:

20.

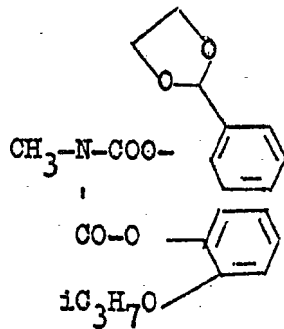


25.

Se introducen 46,8 g de bis-(clorocarbonil)-metilamina en 200 ml de benceno. Entonces se instilan lentamente 17,4 g alcohol alílico y 30 g de trietilamina, cada componente diluido con benceno hasta el mismo volumen. La reacción es fuertemente exotérmica; se mantiene la temperatura por enfriamiento debajo de  $40^\circ\text{C}$ . Subsiguientemente se recoge por succión el hidrocloreuro de amina, se concentra la solución y se aísla el producto de reacción por destilación en vacío; P.e.  $t_{0,1} = 80-82^\circ\text{C}$ ;  $n_D^{20} = 1,4728$

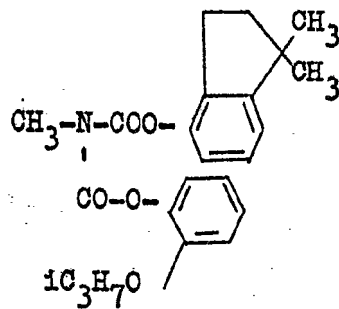


11



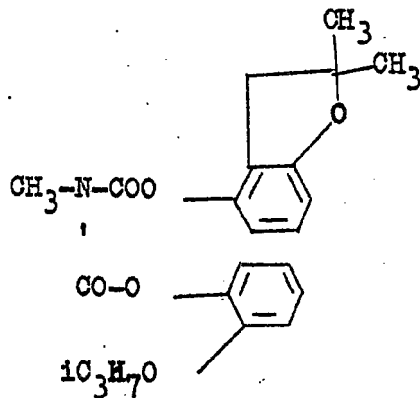
P.f. = 72 - 73°

12



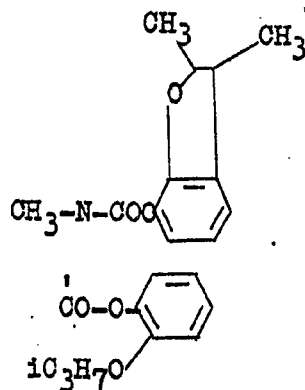
P.f. = 77°

13



aceite viscoso, indice  
de refracción  
 $n_D^{20} = 1,5385$

14



P.f. = 76-77°

404466



N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 2 de julio de 1.971, bajo el número P 21 32 936.2; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES INSECTICIDAS Y ACARICIDAS; caracterizándose por lo siguiente:

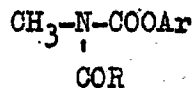
5.

10.

15.

1.- Procedimiento para preparar composiciones insecticidas y acaricidas, caracterizado porque comprende mezclar éteres arílicos N-carboxilados de ácido N-metilcarbámico de la fórmula general

20.



25.

en la que Ar es un radical fenilo, naftilo, dihidrobenzofuranilo o indanilo eventualmente substituido por alquilo, alquenilo, alquinilo, alcoxi, alquenoxi, alquinox, alquilmercapto, alquenilmercapto, alquinilmercapto, dialquilamino, trihalogenometilo, halógeno, nitro, ciano, cicloalquilo, formamidino, dioxolanilo, dioxanilo, dialcoximetilo, y R es un radical alcoxi, alquenoxi, alquinox, cicloalquilo, amino, alquilmercapto, arilmercapto eventualmente substituido u OAr, teniendo Ar el significado precedentemente defini-

30.



404466

- 28 -



do; con materiales de carga y, en caso dado, con materiales tensioactivos, en una cantidad de 0,1 - 95 partes en peso de material activo por 99,9 - 5 partes en peso de materiales auxiliares.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como materiales auxiliares se emplean disolventes líquidos, materiales de carga sólidos, agentes emulsionantes y agentes dispersantes; como disolventes se emplean disolventes aromáticos, aromáticos clorados, parafinas, alcoholes, aminas o derivados amínicos; como materiales de carga sólidos, las molturaciones de minerales naturales o molturaciones de minerales sintéticos; y como materiales tensioactivos, emulsionantes no ionógenos o aniónicos, o lignina, deslignificaciones sulfíticas, o metil celulosa.
- 10.

15. 3.- Procedimiento para preparar composiciones insecticidas y acaricidas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 28 hojas escritas a máquina por una sola cara.

20.

Madrid, 12 SET. 1972

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.-

J. GOMEZ ACEBO Y MOJER  
P. P. Firmados L. Gato Fernández

