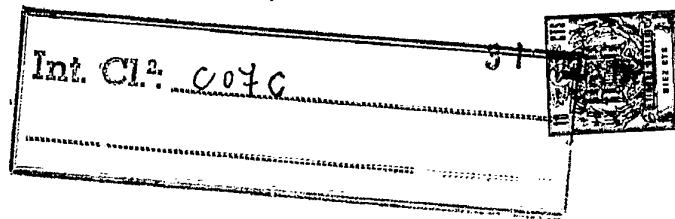


PATENTE DE INVENCION

Le A 14 644-Sp.

415231



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESTERES ARILICOS DE ACIDOS
N-METILCARBAMICOS N-SULFENILADOS.

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

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar nuevos ésteres arílicos de ácidos N-metilcarbámicos N-sulfenilados que tienen propiedades insecticidas, acaricidas y nematocidas.

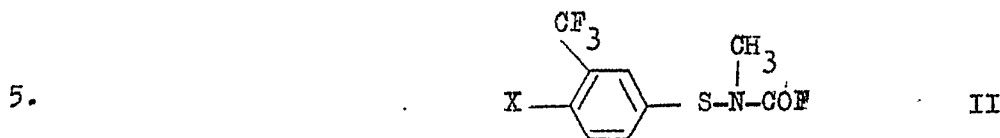
5. Ya se ha dado a conocer que los ésteres arílicos



- de ácidos N-metilcarbámicos trihalogenometil-sulfenilados constituyen insecticidas muy buenos y superan a los carbamatos no sustituidos por su mejor eficacia insecticida, así como por su menor toxicidad para animales de sangre caliente (Patente alemana publicada no examinada No. 1.922.929).
5. Sin embargo, es desventajoso el hecho de que representantes de esta serie de compuestos a menudo muestran cierto efecto irritante de la piel que impide su utilización técnica en muchos ámbitos.
10. Además, ya se dió a conocer que carbamatos arílicos N-sustituidos muestran propiedades insecticidas (compárese: Patente alemana publicada no examinada No. 1.949.234).
- La desventaja de esos compuestos, sin embargo, la constituye su baja eficacia, principalmente a bajas concentraciones de aplicación.
15. Ahora se ha encontrado que los nuevos ésteres arílicos de ácidos N-metilcarbámicos N-sulfenilados de la fórmula general:
- I
20. en la que X es hidrógeno o halógeno y R es un radical fenilo, naftilo y dihidrobenzofuranilo eventualmente sustituidos por alquilo, alquenilo, alcoxi, alquenoxi, alquilmercapto o dioxolanilo, tienen fuertes propiedades insecticidas, acaricidas y nematocidas.
25. Los compuestos según la invención actúan también contra hongos fitopatógenos y pulgones o piojuelos resistentes.



Además, se ha encontrado que se obtienen los ésteres arílicos de ácidos N-metilcarbámicos N-sulfenilados de la fórmula I, de tal manera que fluoruros de ácidos carbámicos sustituidos de la fórmula II:



en la cual X tiene el significado arriba indicado, se hacen reaccionar con compuestos de la fórmula III:



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

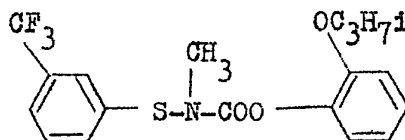
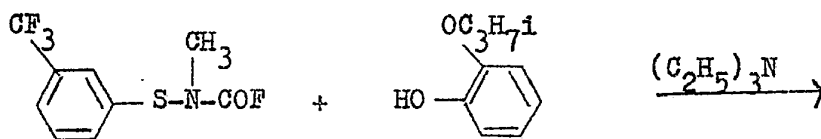
Ha de considerarse pronunciadamente sorprendente el hecho de que los compuestos según la invención tienen una actividad insecticida, acaricida y nematocida superior a aquella de los correspondientes carbamatos no sulfenilados.

15. Estos compuestos sustituidos son también ampliamente menos tóxicos para animales de sangre caliente. Además, los compuestos según la invención son mejor tolerados por la piel humana que los conocidos ésteres de ácidos carbámicos trihalogenometil-sulfenilados. Por consiguiente, las sustancias según el invento representan un enriquecimiento de la técnica.

20. Aplicándose fluoruro de ácido N-metil-N-(3-trifluormetil-fenilmercapto)-carbámico y 2-isopropoxifenol, como sustancias de partida, el desarrollo de la reacción puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas:

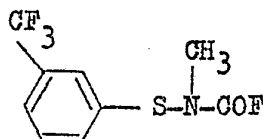
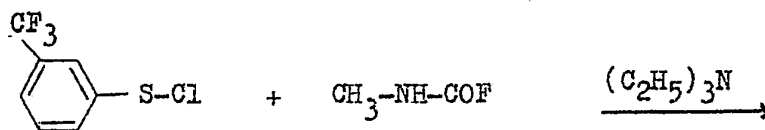
25.

415231



Los fluoruros de ácidos carbámicos sustituidos que para ésto se necesitan, pueden ser preparados según los siguientes procedimientos conocidos (compárese: Patente alemana publicada No. 1.297.095):

5.



Los cloruros de ácidos sulfénicos que, en ésto, sirven de materiales de partida, son conocidos (compárese: Patente alemana publicada no examinada No. 2.049.814).

10.

De preferencia, se emplean los siguientes ésteres de ácidos N-metilcarbámicos N-sulfenilados, en los cuales X representa hidrógeno y R representa fenilo 3,5-dimetil-4-metilmercapto-sustituído, fenilo sustituido en la posición 2 por alcoxi de bajo peso molecular, dioxolanilo y alqueno-xi de bajo peso molecular y además naftilo y 2,2-dimetil-

15.



2,3-dihidrobenzofuranilo.

Además, de preferencia, se emplean los compuestos, en los cuales X representa cloro.

5. Ester 2-isopropoxifenílico, éster 3,5-dimetil-4-metilmercaptofenílico, éster 2-dioxilolanilfenílico, éster 1-naftílico y éster 7-(2,2-dimetil-2,3-dihidrobenzofuranílico) de ácido N-metil-N-(3-trifluormetilfenilmercapto)-carbámico,

10. éster fenílico, éster 2-isopropoxifenílico, éster 3,5-dimetil-4-metilmercaptofenílico, éster 2-dioxolanilfenílico, éster 4-tolílico, éster 2-metoxi-4-metilfenílico, éster 2-alquiloifenílico, éster 2-metilalquiloifenílico, éster 2-isopropilfenílico, éster 3-isopropilfenílico, éster 3-ter-butilfenílico, éster 1-naftílico, éster 7-(2,2-dimetil-2,3-dihidrobenzofuranílico) y éster 2-isopropilmercaptofenílico de ácido N-metil-N-(4-cloro-3-trifluormetilfenilmercapto)-carbámico.

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

20. Para ligar el ácido fluorhídrico liberado en la reacción, a la mezcla de reacción se agrega una base terciaria, tal como trietilamina; eventualmente puede partirse también directamente de las sales alcalinas de los compuestos ROH.

25. 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.

30.



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 de la fórmula ROH en un pequeño exceso, preferiblemente de hasta un 20 %.

5.

Como ya se ha mencionado varias veces, los nuevos ésteres arílicos de ácidos N-metilcarbámicos N-sulfenilados se distinguen por una eficacia insecticida y acaricida sobresaliente contra parásitos de plantas y antihigiénicas, teniendo una buena actividad contra insectos tanto chupadores, como mordedores y contra ácaros. Al mismo tiempo, tienen una baja fitotoxicidad, además de un efecto en parte fungicida. Además, actúan contra nemátodos e insectos que habitan en el suelo.

10.

15.

Entre los insectos chupadores se encuentran esencialmente los pulgones y piojuelos (aphidae), tales como el pulgón verde del duraznero (*Myzus persicae*), el pulgón negro de las habas (*Doralis Fabae*), el pulgón de la avena (*Rhopalosiphum padi*), el pulgón de guisantes (*Macrosiphum silanifolii*); además el pulgón de agalla de groselleros (*Cryptomyzus Korschelti*), el pulgón harinoso de manzanos (*Sappaphis mali*), el pulgón harinoso de ciruelos (*Hyalopterus arundinis*) y el pulgón negro de cerezos (*Myzus cerasi*); además, las cochinillas y los pulgones pegajosos (*Coccina*), por ejemplo, el pulgón de hiedra (*Aspidiotus hederæ*) y las especies *Lecanium hesperidum* y *Pseudococcus maritimus*, los tinasópteros, tales como *Hercinothrips femoralis* y las chinches, por ejemplo, la chinche de remolacha (*Piesma quadrata*), la chinche de algodón (*Dysdercus intermedius*), la chin-

20.

25.

30.

415231
- 7 -



che de cama (*Cimex Lectularius*), la chinche fiera (*Rhodnius prolixus*), la chinche de Chagas (*Triatoma infestans*); además las cigarras, tales como *Euscelis bilobatus* y *Nephotettix bipunctatus*.

5. En cuanto a los insectos mordedores, se han de mencionar principalmente, las orugas de mariposas (Lepidóptera), tales como el arañuelo de las coles (*Plutella maculipennis*), la esfinge esponja (*Lymantria dispar*), la esfinge ano de oro (*Euproctis chrysorrhoea*) y la esfinge caracol (*Melacosoma neustria*); además la noctuela de las coles (*Mamestra brassicae*) y la noctuela de la siembra (*Agrotis segetum*), la gran piéride de las coles (*Pieris brassicae*), la pequeña geómetra (*Cheimatobia brumata*), el gusano de algodón egipcio (*Prodenia litura*), la torcedora de hojas de encina (*Tortrix viridana*) y el gusano de antiope (*Laphygma frugiperda*); además, la polilla de hilados (*Hiponomeuta padella*), la polilla de harina (*Ephestia Hünniella*) y la gran polilla de cera (*Galleria mellonella*).
10. Además, pertenecen a los insectos mordedores los coleópteros, por ejemplo, el gorgojo (*Sitophilus granarius* = *Calandra granaria*), la dorifora (*Leptinotarsa decamlineata*) el coleóptero de romaza (*Gastrophysa viridula*), la crisomela de hojas de rábanos picantes (*Phaedon cochlearias*), el coleóptero brillante de colza (*Meligethes seneus*), el coleóptero de frambuesos (*Byturus tomentosus*), el coleóptero de habichuelas (*Bruchitis* = *Acanthoscelides obtectus*), el desmesto (*Dermetes frischii*), el coleóptero de Krapra (*Trogoderma granarium*), el coleóptero pardo rojizo de la harina de arroz (*Tribolium castaneum*), el coleóptero de maíz (*Calandra* o *Sitophilus*
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- zeamis), el anobio de pan (*Stegobium paniceum*), el tenebrión común (*Tenebrio molitor*) y el gorgojo chato (*Oxyzaepphilus surinamensis*), pero también las especies que habitan en la tierra, por ejemplo las larvas de los eláteros
5. (*Agriotes spec.*) y las larvas de los abejorros (*Mololontha mololontha*), las cucarachas, tales como la cucaracha alemana (*Blatella germánica*), la cucaracha americana (*Periplaneta americana*), la cucaracha de Madeira (*Laucofhaea* o *Rhyparobia madeirae*), la cucaracha oriental (*Blatta orientalis*),
10. la cucaracha gigante (*Blaberus giganteus*) y la cucaracha negra (*Blaberua fuscus*), así como *Hanschoutedenia flexivitta*, además, los ortópteros, por ejemplo, el grillo (*Gryllus domesticus*), las termitas, tales como la termita blanca de la tierra (*Reticulitermes flavipes*) y los himenópteros, tales como las hormigas, por ejemplo, la hormiga de las praderas (*Lasius niger*).
- 15.

- Los dípteros comprenden esencialmente las moscas, tales como la mosca de bagazo de manzanos (*Drosophila melanogaster*), la mosca de las frutas del Mediterráneo (*Ceratitis capitata*), la mosca doméstica (*Musca domestica*), la pequeña mosca doméstica (*Fannia canicularis*), la mosca brillante (*Phormia aegina*) y la moscarda (*Calliphora erithrocephala*), así como el tábano (*Stomoxys calcitrans*) además los mosquitos, por ejemplo, los cénzalos, tales como el mosquito de la fiebre amarilla (*Aedes aegypti*), el mosquito doméstico (*Culex pipiens*) y el mosquito de la malaria (*Anopheles Stephensi*).
- 20.
- 25.

- A los ácaros (*Acari*) pertenecen particularmente los ácaros hiladores (*Tetranychidae*), tales como el ácaro hilador de habichuelas (*Tetranychus telarius* =
- 30.

41520



- Tetranychus urticae), el ácaro hilador de frutales (Paratetranychus pilosus = Panonychus ulmi), los ácaros de agallas, por ejemplo, el ácaro de agalla de groselleros (Eriophyes ribis) y los tarsonemidos, por ejemplo, el
5. ácaro de las puntas de brotes (Hemitarsonemus latua) y el ácaro de ciclámenes (Tarsonemus pallidus); finalmente los aradores, tales como el arador de cuero (Ornithodoros moubata).
- En la aplicación contra insectos nocivos para la
10. higiene 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 álcalis sobre bases en-caladas.
15. Las sustancias activas según la invención, pueden ser llevadas a las siguientes formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas se preparan en forma en sí conocida, por ejemplo por mezclado de las sustancias activas con diluyentes, así como también solventes líquidos, gases licuados
20. que se encuentran bajo presión y/o sustancias portadoras sólidas, eventualmente bajo utilización de agentes tensioactivos, o sea emulsionantes y/o dispersantes. En caso de utilización de agua como diluyente pueden utilizarse como disolventes auxiliares por ejemplo también solventes orgánicos.
25. Como solventes líquidos entran básicamente en consideración hidrocarburos aromáticos tales como xileno, tolueno, benceno o alquilnaftalenos, hidrocarburos aromáticos clorados o hidrocarburos alifáticos clorados, tales como clorobencenos, cloroetilenos o cloruro de metileno, hidrocarburos alifáti-
- 30.

415231



- cos tales como ciclohexano o parafinas, por ejemplo fracciones de petróleo, alcoholes tales como butanol o glicol, así como los éteres y ésteres, cetonas, tal como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, solventes polares fuertes tales como dimetilformamida y dimetilsulfóxido, así como agua, bajo agentes diluyentes o portadores gaseosos licuados, se entienden aquellos líquidos que son gaseosos a temperatura normal y bajo presión normal,
- 5.
- por ejemplo gases propulsores de aerosol, tales como hidrocarburos halogenados por ejemplo freon, como portadores sólidos entran en consideración minerales naturales molidos tales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, attapulguita, montmorillonita o tierra de diatomeas y minerales sintéticos molidos tales como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos, como agentes emulsionantes entran en consideración emulsionantes no ionógenos y aniónicos, tales como ésteres polioxietilénicos de ácidos grasos, éteres polioxietilénicos de alcoholes grasos por ejemplo éter alquilarilpoliglicólico, alquilsulfonatos,
- 10.
- alquilsulfatos y arilsulfonatos; como agentes dispersantes por ejemplo lignina, lejías de desecho de sulfito y metilcelulosa.
- 15.
- 20.

Las sustancias activas según el invento pueden estar presentes en las formulaciones en mezcla con otras sustancias activas conocidas.

25.

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

Las sustancias activas pueden ser aplicadas como tales, en forma de sus formulaciones o en las formas de

30.



- 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, por ejemplo por rociada, pulverización, nebulización, espolvoreo, esparcimiento, fumigación, gasificación, riego, desinfección o incrustación.
- 5.

- 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 %.
- 10.

- Las sustancias activas pueden ser aplicadas también con buen resultado en el procedimiento de volumen ultrabajo, donde es posible aplicar formulaciones de hasta un 95 % o hasta de un 100 %.
- 15.

EJEMPLO A

Ensayo de efecto residual

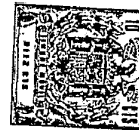
Insectos de ensayo: *Musca domestica* y *Aedes aegypti*.

Sustancia de base para un polvo mojable, consistente en:

20. 3 % de diisobutilnaftaleno-1-sulfonato de sodio
- 6 % de lejía de desecho de sulfito, parcialmente condensado con anilina
- 40 % de ácido silícico altamente disperso, conteniendo CaO
25. 51 % de caolín coloidal.

- Para la producción de una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla íntimamente 1 parte en peso de la sustancia activa con 9 partes en peso de la sustancia de base para polvo mojable. El polvo rociable así obtenido es suspendido en 90 partes de agua.
- 30.

415231

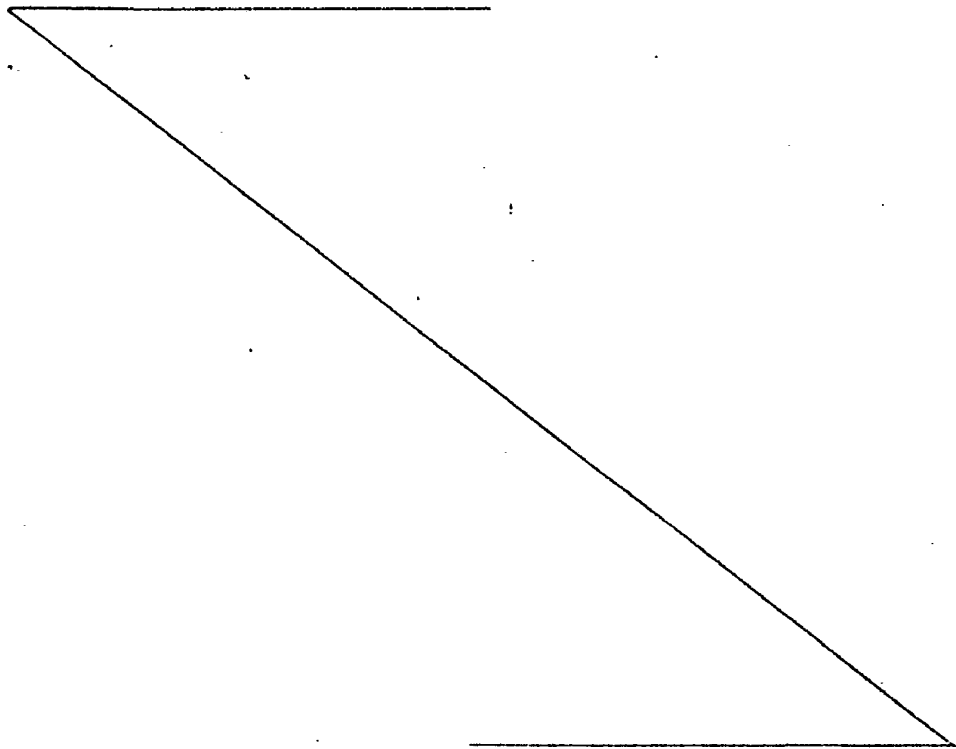


La suspensión de sustancia activa es rociada en una cantidad de aplicación de 1 g de sustancia activa por m² sobre superficies de base de diversos materiales.

5. A determinados intervalos, se examinan los recubrimientos rociados en cuanto a su efecto biológico.

10. A este propósito, se colocan los insectos de ensayo sobre las superficies de base tratadas. Encima de los insectos de ensayo se dispone un cilindro chato que en su extremo superior está cerrado por un tejido de alambre, a fin de impedir 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.

15. Las sustancias activas, la clase de las bases de ensayo y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla:





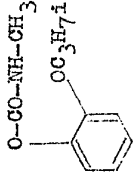
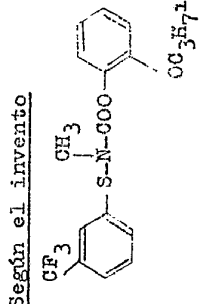
415230

- 13 -

415231

T a b l a 1

Ensayo de efecto residual

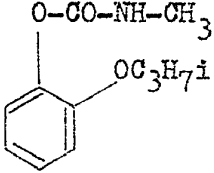
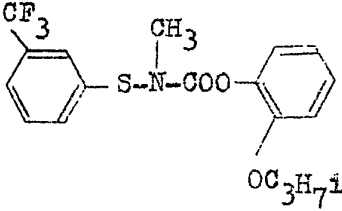
Sustancia activa	bases de ensayo	insectos de ensayo	destrucción de los insectos de ensayo en % duración de los recubrimientos de efecto residual en semanas										
			1	2	6	8	12	16	18	20	24	32	36
<u>conocido</u> 	madera terciada	Musca doméstica	100	100	100	100	100	8 ^h =40%					
	"	Aedes Aegypti	100	100	100	100	100	100	100	100	8 ^h =80%		
	arcilla encalada	Aedes Aegypti	100	100	100	8 ^h =90%							
<u>Según el invento</u> 	madera terciada	Musca doméstica	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	8 ^h =60%
	"	Aedes Aegypti	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	arcilla encalada	Aedes Aegypti	100	100	100	100	100	8 ^h =70%					

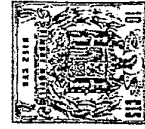
41523.1

- 13 -

Tabla 1

Ensayo de efecto residual

Sustancia activa	bases de ensayo	insectos de ensayo	destr los r 1
<u>conocido</u> 	madera terciada	Musca doméstica	100 %
	"	Aedes Aegypti	100 %
	arcilla encalada	Aedes Aegypti	100 %
<u>Según el invento</u> 	madera terciada	Musca doméstica	100 %
	"	Aedes Aegypti	100 %
	arcilla encalada	Aedes Aegypti	100 %



415231

destrucción de los insectos de ensayo en % duración de los recubrimientos de efecto residual en semanas										
1	2	6	8	12	16	18	20	24	32	36
100	100	100	100	100	$8^h=40\%$					
100	100	100	100	100	100	100	100	$8^h=80\%$		
100	100	100	$8^h=90\%$							
100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	$8^h=80\%$
100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
100	100	100	100	100	100	$8^h=70\%$				

-415231



EJEMPLO B

Ensayo con larvas de mosquitos

Disolvente: 99 partes en peso de acetona

Emulsivo: 1 parte en peso de bencilhidroxidifenil-
poliglicoléter.

5.

Para la producción de una preparación adecuada de sustancia activa, se disuelven 2 partes en peso de la sustancia activa en 1000 partes en volúmen del disolvente que contiene el emulsivo en la cantidad arriba indicada.

10.

Se diluye la solución así obtenida con agua hasta la concentración más baja deseada.

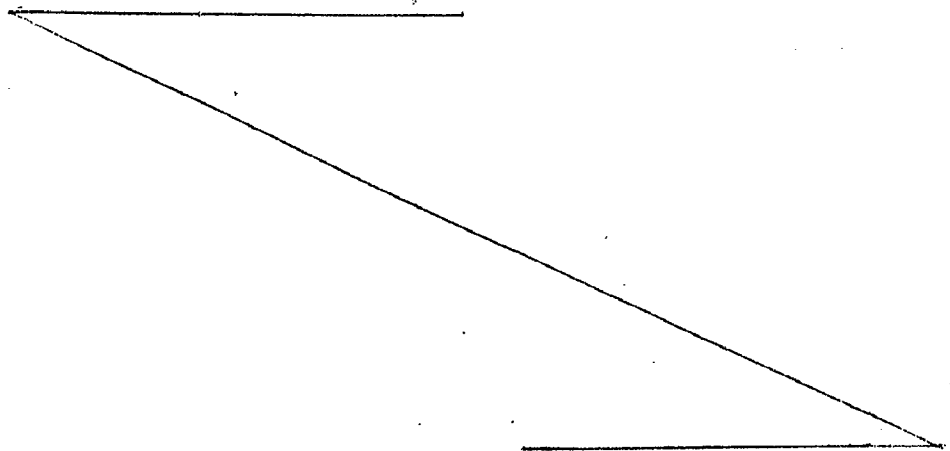
Se introducen las preparaciones acuosas de sustancia activa en vasos y subsiguientemente se colocan en cada vaso unas 25 larvas de mosquitos.

15.

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.

20.

Las sustancias activas, sus concentraciones, los insectos de ensayo y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla 2:



415231



Tabla 2

Ensayo con larvas de mosquitos

Sustancia activa	Concentración de sustancia activa de la solución en ppm	Grado de destrucción en %
<p><u>conocido</u></p>	0,1	0
<p><u>según el invento</u></p>	0,1	100
<p><u>conocido</u></p>	5	80
<p><u>según el invento</u></p>	1	95
	1	80

41523 1



EJEMPLO C

Ensayo con *Tetranychus* (resistente)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsivo: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

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. La preparación de sustancia activa es pulverizada sobre plantas de habichuela (*Phaseolus vulgaris*) de una altura de 10 a 30 cm, hasta su mojadura al grado de formación de gotas. Estas plantas de habichuela están fuertemente atacadas por ácaros hiladores comunes (*Tetranychus urticae*) en todos sus estados de desarrollo.
15. Al cabo de los tiempos indicados, se determina la eficacia de la preparación de sustancia activa, contándose los ácaros muertos. El grado de destrucción así obtenido es indicado en %, significando 100 % que fueron matados todos los ácaros hiladores, mientras que 0 % significa que no fué matado ningún ácaro hilador.
20. Las sustancias activas, sus concentraciones, los tiempos de evaluación y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla:

415231

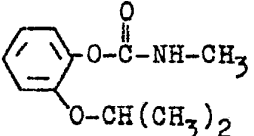
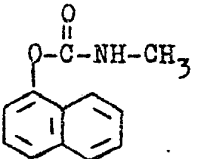
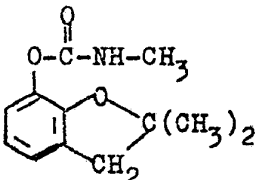
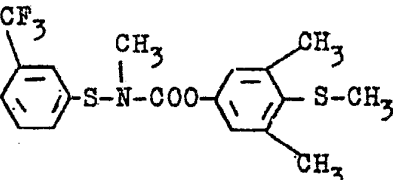
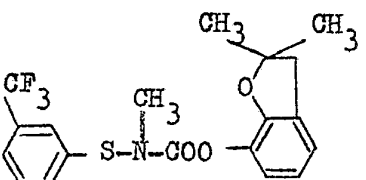
- 17 -



Tabla 3

(ácaros nocivos para plantas)

Ensayo con Tetranychus (resistente)

Sustancia activa	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 2 días
 (conocido)	0,1	0
 (conocido)	0,1	0
 (conocido)	0,1	0
	0,1 0,01 0,001	100 95 40
	0,1	95

415231



EJEMPLO D

Ensayo con *Plutella*

Disolvente: 3 partes en peso de dimetilformamida

Emulsivo: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

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 pulveriza la preparación de sustancia activa sobre hojas de col (*Brassica oleracea*) hasta su mojadura al grado de rocío, y sobre las hojas se colocan orugas de la palomilla de las coles (*Plutella maculipennis*).
- Al cabo de los tiempos indicados, se determina en
15. % el grado de destrucción, significando 100 % que fueron matadas todas las orugas, mientras que 0 % significa que no fué matada ninguna oruga.
- Las sustancias activas, sus concentraciones, los tiempos de la evaluación y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla:
- 20.

T a b l a 4

(Insectos nocivos para plantas)

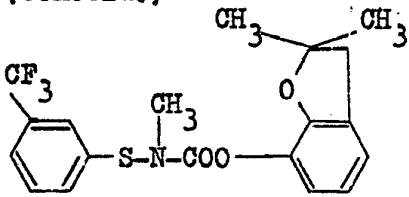
Ensayo con *Plutella*

Sustancia activa	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 3 días
	0,1 0,01 0,001	100 80 0

415231



T a b l a 4 (Continuación)
(Insectos nocivos para plantas)
Ensayo con *Plutella*

Sustancia activa	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 3 días
(conocido) 	0,1 0,01 0,001 0,0001	100 100 85 30

EJEMPLO E

Ensayo con larvas de *Phaedon*

Disolvente: 3 partes en peso de dimetilformamida

5. Emulsivo: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter

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.

- 415231

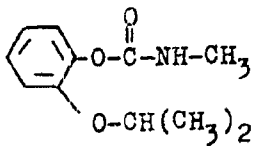
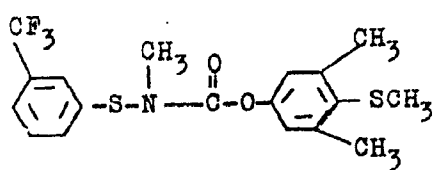
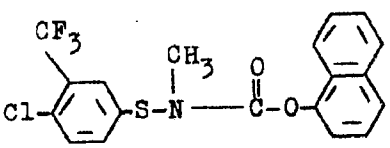
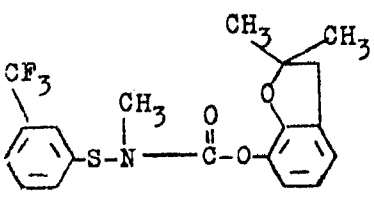
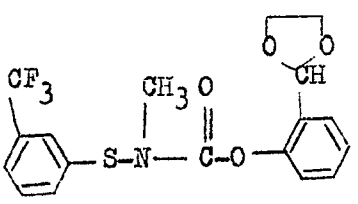


Las sustancias activas, sus concentraciones, los tiempos de evaluación y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla 5:

Tabla 5

(Insectos nocivos para plantas)

Ensayos con larvas de Phaedon

Sustancia activa	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 3 días
 <p>(conocido)</p>	<p>0,1 0,01</p>	<p>100 0</p>
	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 100 100</p>
	<p>0,1 0,01</p>	<p>100 100</p>
	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 100 75</p>
	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 95 90</p>

41523



EJEMPLO F

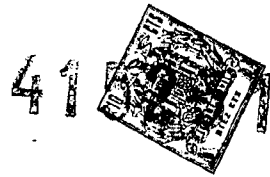
Ensayo de concentración límite

Nemátodo de ensayo: *Meloidogyne incognita*

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

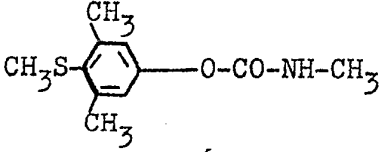
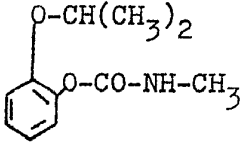
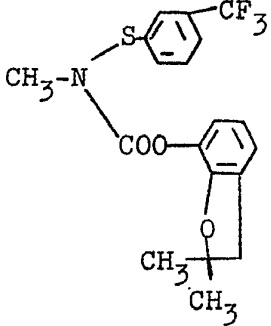
Emulsivo: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

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, se agrega la cantidad indicada del emulsivo y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.
10. Se mezcla la preparación de sustancia activa íntimamente con tierra fuertemente infestada con los nemátodos de ensayo. En esto, la concentración de la sustancia activa en la preparación es prácticamente sin importancia, decisiva es tan solo la cantidad de sustancia activa por unidad de volúmen de tierra, cuya cantidad de sustancia activa se indica en ppm. Se introduce la tierra en macetas, se siembra lechuga y se mantienen las macetas a una temperatura de invernáculo de 27°C. Al cabo de 4 semanas, se examinan las raíces de las plantas de lechuga en cuanto al ataque de nemátodos y se determina en % el grado de acción de la sustancia activa. El grado de acción es de un 100 %, si el ataque es evitado completamente; el mismo es de un 0 %, si el ataque es exactamente igual a aquel en las plantas testigos cultivadas en tierra no tratada, pero igualmente infestada.
- 20.
25. Las sustancias activas, las cantidades de aplicación y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla:



T a b l a 6

Nematocidas / Meloidogyne incognita

Sustancia activa (constitución)	concentración de la sustancia activa en ppm			Grado de destruc ción en %	
	20	10	5	2,5	1,25
 (conocido)	0				
 (conocido)	50	0			
	100	100	96	90	30

EJEMPLO G

Ensayo de concentración límite / insectos habitantes en
el suelo

Insecto de ensayo: cresas de la mosca de col (*Phorbia
brassicae*)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

415231

- 23 -



Emulsivo: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter

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

5.

La preparación de sustancia activa es mezclada íntimamente con tierra, no siendo prácticamente de ninguna importancia la concentración de la sustancia activa en la preparación, decisiva es tan solo la cantidad de la sustancia activa por unidad de volumen de la tierra, que es indicada en ppm (por ejemplo mg/l). Se introduce la tierra en macetas y se dejan las macetas en reposo a la temperatura ambiente. Al cabo de 24 horas, se introducen los animales de ensayo en la tierra tratada y, al cabo de otras 48 horas, se determina el grado de eficacia de la sustancia activa en %, contándose los insectos de ensayo muertos y vivos. El grado de eficacia es de un 100 %, si fueron matados todos los insectos de ensayo y de un 0 %, si sigue viviendo un número de insectos de ensayo exactamente igual a aquél de insectos testigos.

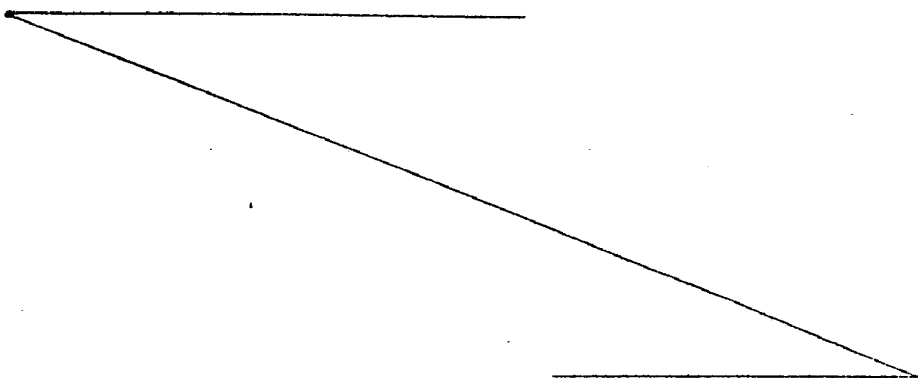
10.

15.

20.

Las sustancias activas, las cantidades de aplicación y los resultados surgen de la siguiente tabla:

25.

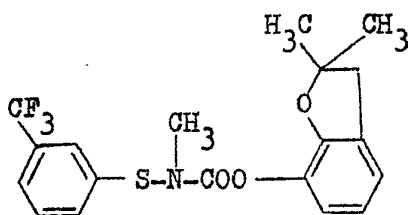




T a b l a 7

Larvas de *Phorbia brassicae* en el suelo

Sustancia activa (constitución)	concentración de la sustancia activa en ppm			grado de des- trucción en %	
	20	10	5	2,5	1,25
	0				
	100	100	95	75	0

EJEMPLO 1

Se disuelven 12,7 g de fluoruro de ácido N-metil-N-(3-trifluorometilfenilmercapto)-carbámico y 8,2 g de 7-hidroxi-2,2-dimetil-2,3-dihidrobencofurano en 200 ml de benceno. Bajo agitación a la temperatura ambiente se agregan

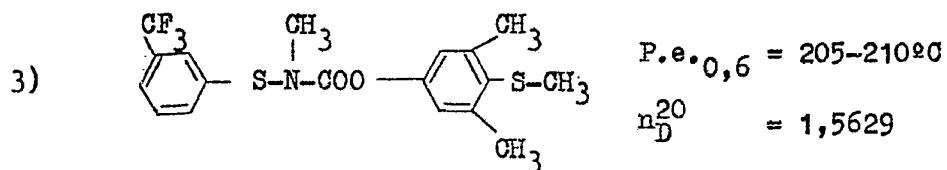
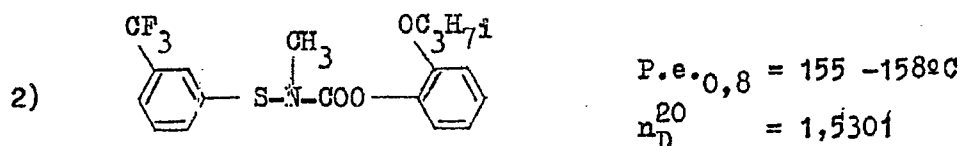
415231

- 25 -

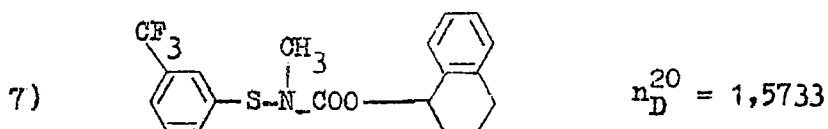
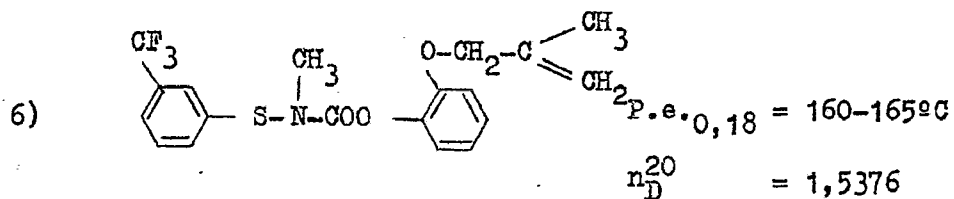
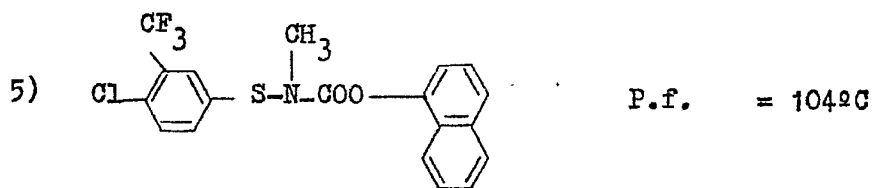
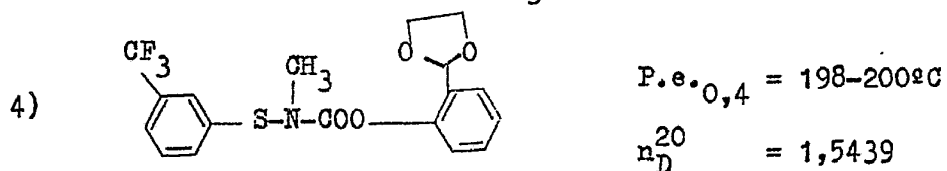


- gota a gota 6 g de trietilamina, subiendo la temperatura ligeramente. Al cabo de 2 horas por filtración a succión se separa el hidrocloreuro de amina precipitado y se lava el filtrado varias veces con agua. Después del secamiento con Na_2SO_4 , se elimina el disolvente por destilación. Queda un aceite amarillo. Rendimiento: 15 g (75 %), $n_D^{20} = 1.5349$.

Analogamente se obtienen:

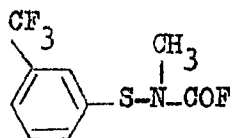


10.





Los productos intermediarios necesitados para la preparación de los compuestos según la invención, son obtenidos como sigue:

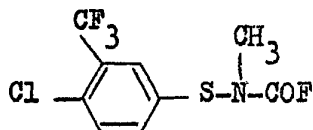


5. Se parte de 56 g de cloruro de trifluorometilfenil-sulfeno y de 20,4 g de fluoruro de ácido N-metilcarbámico en 250 ml de tolueno, en cuya mezcla se instilan a 20-30°C 37 ml de trietilamina. Luego por filtración a succión se separa el hidroccloruro de amina precipitado y se concentra el filtrado.
- 10.

Rendimiento: 46 g (70 %) P.e. 0,15 = 94-96°C.

$$n_D^{20} = 1,4896$$

Analogamente se obtiene:



P.e. 0,1 = 108-110°C.

$$n_D^{20} = 1,5145$$

15.

NOTA

20.

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. También se hace constar que el invento corresponde a dos solicitudes de patente presentadas en Alemania con los nos. y fechas: P 22 25 872.6

Handwritten signature or initials.

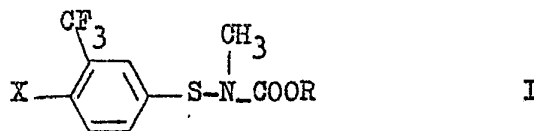
415231

- 27 -

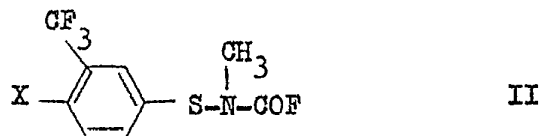


- de 27 de mayo de 1.972 y P 22 45 344.7 de 15 de septiembre de 1.972, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España,
5. sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESTERES ARILICOS DE ACIDOS N-METILCARBAMICOS N-SULFENILADOS; caracterizándose por lo siguiente:

- 1.- Procedimiento para preparar ésteres arílicos de ácidos N-metilcarbámicos N-sulfenilados, de fórmula general:
- 10.



- en la que X es hidrógeno o halógeno, R es fenilo, naftilo y dihidrobenzofuranilo eventualmente sustituidos por alquilo, alquenilo, alcoxi, alquenoxi, alquilmercapto o dioxolanilo; caracterizado porque fluoruros de ácidos N-fenilmercaptocarbámicos de la fórmula general II:
- 15.



- en la cual X tiene el significado arriba indicado, se hacen reaccionar con un compuesto de la fórmula general III:
- 20.

ROH

III

en la cual R tiene el significado arriba definido, en pre-



sencia de un diluyente y de un agente ligador de ácidos, a temperaturas de 0 a 100°C, con preferencia de 20 a 40°C.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como diluyentes, se emplea preferentemente benceno, tolueno o xileno.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como agente ligador de ácidos, se emplea preferentemente carbonato o hidróxido de sodio o potasio.

10. 4.- Procedimiento para preparar ésteres arílicos de ácidos N-metilcarbámicos N-sulfenilados, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 31 AGO. 1973

15.

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

M. GOMEZ ACEBO Y MODET
p. p. Elencos de L. Gesta Foradada