



PATENTE DE INVENCION

Order letter No. 4256

428234

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DERIVADOS

N-AMINOSULFENILADOS DE CARBOFURANO

Int. No. 207D/AOIN

Solicitante: THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA, entidad norteamericana, residente en 521 University Hall, 2200 University Avenue, Berkeley, California 94720, EE. UU. de A.

Esta invención se relaciona en general con un procedimiento para preparar pesticidas y, en particular, insecticidas para el control de insectos que atacan cosechas y de animales e insectos que son vectores de enfermedades.

5

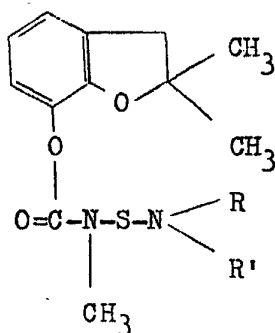
Los compuestos obtenidos según esta invención son derivados N-aminosulfenilo de carbofurano, el nombre común de metilcarbamato de 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranilo. El carbo

BAD ORIGINAL

furano, que constituye un potente insecticida, se describe en la Patente USA No. 3.474.171, concedida el 21 de octubre de 1.969.

5 Los derivados N-aminosulfenilo de carbofurano son altamente eficaces contra ciertas plagas y poseen una toxicidad en mamíferos que es inferior a la del carbofurano. Estos derivados de carbofurano, altamente eficaces, no han sido descritos con anterioridad.

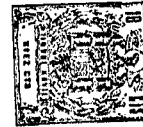
10 La nueva clase de compuestos insecticidas de esta invención, tiene la fórmula:



15 en la que R y R', iguales o diferentes, representan alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, cicloalquilo de 3 a 6 átomos de carbono o bencilo, ó R y R', junto con el nitrógeno, forman un anillo heterocíclico de 5 a 8 miembros que puede contener un enlace -O-, -S- ó -NR"-, cuyo anillo heterocíclico puede estar sustituido por uno o más grupos alquilo, aralquilo, arilo o alcoxi.

20 Los anillos heterocíclicos preferidos son: pirrolidina, piperidina, morfolina, piperazina y hexahidroazepina.

Los sustituyentes preferidos de anillo heterocíclico son:



alquilo inferior, bencilo, fenilo o alcoxi inferior, siendo el número preferido de tales sustituyentes el de uno o dos, a excepción de que pueden existir hasta cuatro sustituyentes metilo. En los compuestos preferidos, el número total de átomos de carbono en los sustituyentes del anillo heterocíclico, si es que lo hay, es de 1 a 8 inclusiva, el número de sustituyentes alcoxi no es superior a 1 y el número de sustituyentes, sobre un carbono adyacente al nitrógeno enlazado al azufre sulfenilo, no es superior a 1.

Los compuestos de la invención se preparan mediante la reacción de un haluro de sulfenilo de fórmula $X-S-NRR'$, en donde X es halógeno, preferiblemente Br ó Cl, con carbofurano; en presencia de por lo menos suficiente cantidad de base para neutralizar el HX formado. La reacción se efectúa convenientemente a temperatura ambiente aproximadamente, por ejemplo 20-25°C, pero puede efectuarse a una temperatura de 0 a 50°C aproximadamente.

En los siguientes ejemplos específicos, se ilustra la preparación y propiedades insecticidas de los compuestos de esta invención. A menos que se diga lo contrario, todas las temperaturas son en grados centígrados y la concentración del volumen líquido se efectuó bajo la presión reducida producida por un aspirador de agua.

EJEMPLO 1

Síntesis de (dimetilaminosulfenil)(metil)carbamato de 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranilo

A. Preparación de cloruro de (dimetilamino)sulfenilo

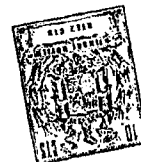


A una solución fría (-10°C) de 25,7 g de dicloruro de azufre (SCL₂) en 200 ml de éter dietílico, se añade, con vigorosa agitación y manteniendo la temperatura en -10°C, 22,5 g de dimetilamina. El hidrocioruro de dimetilamina precipitado se separa por filtración, lavándose rápidamente el sólido con éter frío. El filtrado y los lavados etéreos se combinan, separándose el éter mediante suave calentamiento. El residuo se destila bajo presión reducida para dar 8,5 g de cloruro de (dimetilamino)sulfenilo, p.e. 34-36°C/15 mm.

10 B. Reacción de cloruro de (dimetilamino)sulfenilo con carbofurano

Una mezcla de 16 g de carbofurano y 8,5 g de cloruro de (dimetilamino)sulfenilo en 50 ml de piridina, se deja reposar a temperatura ambiente durante unas 18 horas. La mezcla se vierte en agua, se extrae la mezcla acuosa con cloroformo, se lavan los extractos con ácido clorhídrico diluido, seguido por agua y una solución saturada de cloruro sódico.

20 La concentración bajo presión reducida proporciona un aceite que, mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear, resulta contener aproximadamente 20 % de carbofurano sin reaccionar. Este aceite se somete a cromatografía en columna sobre gel de sílice, empleando éter dietílico-hexano (3:1) como disolvente de elución, para obtener (dimetilaminosulfenil) (metil)carbamato de 2,3-dihidro-2,2-dimetil-25 7-benzofuranilo.



Análisis: Calculado para $C_{14}H_{20}N_2O_3S$: C 56,76; H 6,76;
Encontrado: C 56,94; H 7,26.

EJEMPLO 2

Síntesis de (metil)(morfolinosulfenil)carbamato de 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranilo

A. Preparación de cloruro de morfolinosulfenilo

Una solución de 17,2 g de morfolina en 250 ml de éter dietílico, se enfría a $-10^{\circ}C$ en un baño de hielo-sal y a la solución fría se añade una solución de 4,65 g de dicloruro de azufre en 50 ml de éter dietílico seco. La agitación se continúa durante 1 hora a $-10^{\circ}C$, tras lo cual se deja calentar la mezcla a temperatura ambiente. El hidrocloreto de morfolina precipitado se separa por filtración, se concentra el filtrado y el residuo se destila para dar 4,8 g de cloruro de morfolinosulfenilo, p.e. $60-62^{\circ}/1,0$ mm.

B. Reacción de cloruro de morfolinosulfenilo con carbofurano

Una mezcla de 6,6 g de carbofurano y 4,8 g de cloruro de morfolinosulfenilo en 40 ml de piridina, se deja reposar a temperatura ambiente durante unas 18 horas. La mezcla, que contiene hidrocloreto de piridina sólido, se vierte en agua y se extrae la mezcla acuosa con éter dietílico. El extracto etéreo se lava con ácido diluido, seguido con agua y con una solución saturada con cloruro sódico, tras lo cual se seca. La evaporación de éter proporciona 6,1 g de (metil)(morfolinosulfenil)carbamato de 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranilo, p.f. $75-78^{\circ}C$. La recristalización en hexano-



éter dietílico incrementa el punto de fusión a 89°C.

Análisis: Calculado para $C_{16}H_{22}N_2O_4S$: C 56,78; H 6,55;

Encontrado: C 57,47; H 6,54.

EJEMPLO 3

5 Toxicidad con respecto a las moscas comunes

La toxicidad de los compuestos de la presente invención en relación a las moscas comunes, se ensayó utilizando la técnica descrita por March y Metcalf (Bull. Calif. State Dept. Agr. 38, No. 2, 93-101 [1949]): Se prepararon, en distintas concentraciones, soluciones de los compuestos del ensayo en acetona. Se trataron moscas comunes hembras, adultas, (Musca domestica), con una gota de la solución en acetona, aplicada al protorax, empleando una jeringa calibrada para suministrar gotas de $1,00 \pm 0,05 \text{ mm}^3$. En cada dosificación, se trataron 20 moscas, aplicándose cada compuesto del ensayo a 8-10 niveles de dosificación. Cada ensayo fue replicado tres veces. Después del tratamiento, cada lote de moscas fue confinado en cajas de cartón, cilíndricas, de 1 litro de capacidad aproximadamente, revestidas con papel, cuyos extremos sólidos habían sido reemplazados con una tela metálica. En cada una de las cajas de cartón se proporcionó, como alimento, un cuadrado de 25,4 mm de algodón saturado con una solución de azúcar al 40 %. Las cajas de cartón de moscas se mantuvieron en una cámara de temperatura constante, a 15,6°C y una humedad relativa del 60 %, durante 24 horas, antes de efectuar los recuentos de mortalidad. Las



moscas que fueron totalmente incapaces de hacer movimientos serpenteantes o de caminar, fueron consideradas como muertas. Los valores LD₅₀ se calcularon de forma convencional. Los resultados se resumen en la Tabla I. Los compuestos del ensayo eran aproximadamente de 0,4 a 0,7 veces tan tóxicos como el carbofurano principal.

EJEMPLO 4

Toxicidad con respecto a los mosquitos

La toxicidad de los compuestos de la presente invención en relación a los mosquitos, se ensayó empleando la técnica descrita por Mulla, Metcalz y Geib (Mosquito News 28, No. 2, 236 /1966/): Se preparó una solución stock al 1 % (p/v) disolviendo el compuesto del ensayo en acetona. La cantidad adecuada de solución stock se añadió, con agitación, a 100 ml de agua del grifo y se colocaron en la solución de 20 a 25 larvas de la cuarta etapa de Culex fatigans. Después de 24 horas, se efectuaron los recuentos. Las larvas incapaces de subir a la superficie fueron evaluadas como moscas. Cada concentración se ensayó en forma publicada y cada material fue experimentado en dos o tres días diferentes. El porcentaje de mortalidad media se trazó contra el logaritmo de la concentración (en ppm) y se determinó por inspección el valor LC₅₀. Los resultados se resumen en la Tabla 1. Los compuestos ensayados fueron ligeramente más tóxicos con respecto a los mosquitos que el carbofurano principal.



EJEMPLO 5

Toxicidad con respecto a los ratones

La toxicidad aguda oral de los compuestos de la presente invención con respecto a los ratones, se determinó empleando la técnica de Hollingworth, Fukuto y Metcalf (J. Agr. Food Chem. 15, 235 [1967]): Se prepararon soluciones de los compuestos, en diversas concentraciones, en aceite de oliva o propilenglicol, en función de la solubilidad preferida. Se administró una dosis de 0,25 ml de cada solución a cada uno de cuatro ratones blancos, hembras, de la raza Swiss, utilizando la jeringa con punta de "bolo". Los ratones fueron observados estrechamente durante el periodo de 1 a 2 horas inmediatamente después del tratamiento, en el cual se presentó la mayor parte de la mortalidad. Las determinaciones finales de la mortalidad se efectuaron 48 horas después del tratamiento. Los resultados se indican en la Tabla I. Los valores LD₅₀ fueron numericamente de 5 a 10 veces más elevados que los obtenidos para el carbofurano principal, lo cual es indicativo de que los compuestos de la presente invención son menos tóxicos en relación a los mamíferos que dicho compuesto principal.

Tabla I
Toxicidad con respecto a moscas comunes, mosquitos y ratones

Compuesto del ejemplo	Moscas comunes LD ₅₀ (mg/kg)	Mosquitos LC ₅₀ (ppm)	Ratones LD ₅₀ (mg/kg)
I	aprox. 15,0	0,027	10-20
II	aprox. 10,5	0,048	10-20
Carbofurano	aprox. 6,7	0,052	aprox. 2

EJEMPLO 6

Toxicidad con respecto a las plagas de las cosechas

Actividad inicial de contacto: Se disolvieron 0,5 g del compuesto del ensayo en 40 ml de acetona y esta solución se dispersó en 360 ml de agua conteniendo una gota de isooctilfenilpolietoxietanol. Una parte alícuota de esta solución se diluyó con agua para proporcionar una solución conteniendo 1.250 ppm de ingrediente activo. Los organismos y técnicas de ensayo se indican a continuación: Las actividades contra el escarabajo mexicano de la judía (Epilachna varivestis Muls.) y contra la esciara meridional (Prodenia eridania [Gram.]), se evaluaron sumergiendo las hojas de plantas de judías pintas en la solución del ensayo e infestando dichas hojas con los insectos inmaduros apropiados una vez que se había secado el follaje; la actividad contra los áfidos del guisante (Macrosiphum pisi [Harris]) se evaluó sobre plantas de judía ancha cuyas hojas fueron sumergidas antes de infestación con áfidos adultos; la actividad contra ácaros de arañas de dos manchas (Tetranychus urticae (L.)) se evaluó sobre plantas de judías pintas cuyas hojas fueron sumergidas después de la infestación con ácaros adultos; las actividades contra la chinche de asclepias (Oncopeltus fasciatus [Dallas]) y contra el gorgojo (Conocheilus nenuphar [Herbst]) se evaluaron pulverizando las soluciones del ensayo en platos de cristal conteniendo los insectos adultos; las actividades contra el gorgojo granero (Sitophilus granarius [L.]) y contra el escarabajo de harina confuso (Tribolium confusum [duVal]), se evaluaron introduciendo los insectos en platos de cristal que previamente habían sido pulverizados con la solución del ensayo y secados.



Todos los organismos del ensayo se mantuvieron en un cuarto a 26,5°C y una humedad relativa del 50 %, durante un periodo de exposición de 48 horas. En este momento, se efectuó el recuento de los insectos muertos y vivos (ó ácaros) calculándose el porcentaje de mortalidad. Los resultados de estos ensayos se resumen en la Tabla 2, en donde se demuestra que los compuestos son eficaces contra ácaros y una amplia gama de insectos.

Actividad residual de contacto: La actividad residual de contacto de los compuestos se determinó sobre los mismos organismos empleando la técnica descrita anteriormente, excepto que en cada caso la superficie tratada se dejó secar y se expuso a la luz y aire normales durante 7 días antes de la introducción de los ácaros o insectos. Los resultados de estos ensayos se resumen en la Tabla 2. Los compuestos muestran un elevado orden de actividad residual hacia los insectos del ensayo.

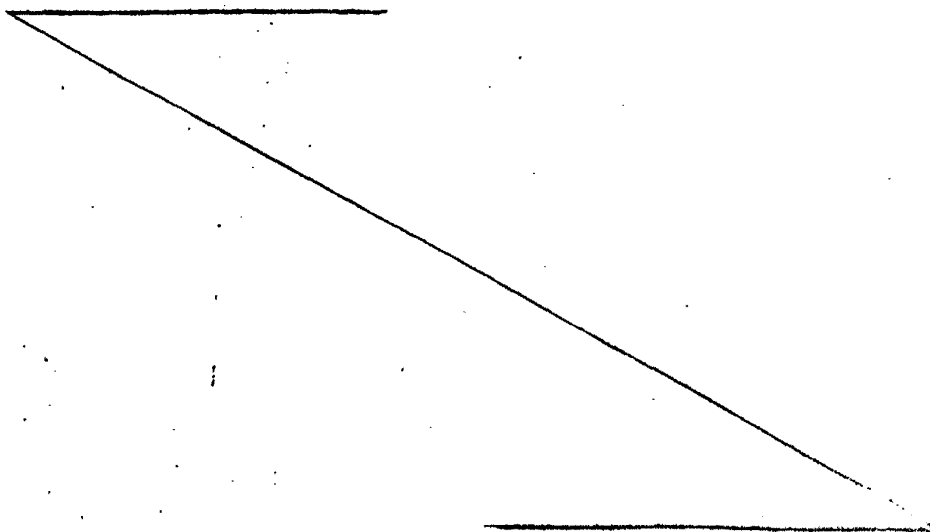




Tabla 2

Toxicidad de los compuestos I y II con respecto a plagas de cosechas (% de mortalidad a 1250 ppm)

	Plaga	Inicial		Residual (séptimo día)	
		I	II	I	II
5	BB	100	100	95	100
	AW	100	100	80	83
	PA	100	100	95	100
	SM	100	97	3	4
10	MWB	100	100	100	100
	PC	100	100	5	100
	GW	100	100	63	100
	FB	100	100	0	0

- 15 BB: Escarabajo mexicano de la judía
- AW: Esciara meridional
- PA: Afido del guisante
- SM: Acaro de araña de doble mancha
- MWB: Chínche de asclepias
- PC: Gorgojo
- GW: Gorgojo granero
- FB: Escarabajo de harina confuso

EJEMPLO 7

20 Actividad insecticida sistémica

Se empleó la técnica de regado del suelo para medir la actividad sistémica. Los organismos del ensayo fueron el escarabajo mexicano de la judía, la esciara meridional, el áfido del guisante y los ácaros de araña de doble mancha, sobre las plantas, según se describe en el ejemplo 6. Tomando las debidas precauciones, para evitar la contaminación de las superficies de las plantas del ensayo, se vertieron homogeneamen-

25



te sobre la superficie del suelo, en el cual crecían las plantas, 25 ml de una solución de ensayo, preparada como en el ejemplo 6 y conteniendo 156 ppm. Las plantas tratadas se mantuvieron bajo las condiciones normales de crecimiento, durante 3 días, para permitir la translocación del producto tóxico, después de lo cual se infestaron las hojas. Dos días después de la infestación, se efectuaron los recuentos de insectos vivos y muertos. Los resultados se resumen en la Tabla 3. Los compuestos de la presente invención se caracterizan por un elevado orden de actividad sistémica.

Tabla 3

Toxicidad sistémica con respecto a insectos de cosechas

(% de mortalidad a 156 ppm)

<u>Insecto</u>	<u>Compuesto I</u>	<u>Compuesto II</u>
BB	100	100
AW	100	100
PA	100	100
SM	73	76

BB: Escarabajo mexicano de la judía
AW: Esciará meridional
PA: Afido del guisante
SM: Acaro de araña de doble mancha

Mediante el método ejemplificado en los ejemplos 1 y 2, se prepararon los siguientes compuestos. Cada uno de ellos se recuperó como un aceite pesado que no pudo ser destilado.



Ejemplo 8 - (2,6-dimetilmorfolinossilfenil)(metil)carbarnato
de 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranilo

Análisis:

Calculado $C_{18}H_{26}N_2O_4S$: C 58,99; H 7,15; N 7,64;

5 Encontrado: C 59,95; H 7,45; N 7,54.

Ejemplo 9 - (dipropilaminossilfenil)(metil)carbarnato de
2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranilo

Análisis:

Calculado $C_{18}H_{28}N_2O_3S$: C 61,33; H 8,00; N 7,95;

10 Encontrado: C 61,61; H 8,22; N 7,73.

Ejemplo 10 - (metil)(4-metilpiperidinosulfenil)carbarnato de
2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranilo

Análisis:

Calculado $C_{18}H_{25}N_2O_3S$: C 61,86; H 7,21; N 8,02;

15 Encontrado: C 61,84; H 7,06; N 7,88.

Ejemplo 11 - (metil)(piperidinosulfenil)carbarnato de
2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranilo

Análisis:

Calculado $C_{17}H_{24}N_2O_3S$: C 60,69; H 7,19; N 8,33;

20 Encontrado: C 59,47; H 7,47; N 7,20.

Ejemplo 12 - (metil)(3-metilpiperidinosulfenil)carbarnato
de 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranilo

Análisis:

Calculado $C_{18}H_{26}N_2O_3S$: C 61,68; H 7,48; N 7,99;

25 Encontrado: C 61,92; H 7,31; N 7,92.

Ejemplo 13 - (metil)(metil)(ciclohexil)aminossilfenil/carba-



mato de 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranilo

Análisis:

Calculado $C_{19}H_{28}N_2O_3S$: C 62,60; H 7,74; N 7,69;

Encontrado: C 62,11; H 7,79; N 7,76.

5 Ejemplo 14 - (4-bencilpiperidinosulfenil)(metil)carbamato de
2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranilo

Análisis:

Calculado $C_{24}H_{30}N_2O_3S$: C 67,58; H 7,09; N 6,57;

Encontrado: C 67,40; H 7,29; N 6,46.

10 Ejemplo 15 - (dihexilaminosulfenil)(metil)carbamato de
2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranilo

Análisis:

Calculado $C_{24}H_{40}N_2O_3S$: C 66,02; H, 9,23; N 6,41;

Encontrado: C 66,21; H, 9,50; N 6,39.

15 Ejemplo 16 - (dibutilaminosulfenil)(metil)carbamato de
2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranilo

Análisis:

Calculado $C_{20}H_{32}N_2O_3S$: C 63,12; H 8,48; N 7,36;

Encontrado: C 63,10; H 8,70; N 7,09.

20 Ejemplo 17 - (metil)(4-fenilpiperidinosulfenil)carbamato de
2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranilo

Análisis:

Calculado $C_{23}H_{28}N_2O_3S$: C 66,96; H 6,84; N 6,79;

Encontrado: C 67,14; H 6,75; N 6,58.

25 Ejemplo 18 - (diisobutilaminosulfenil)(metil)carbamato de



2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranilo

Análisis:

Calculado $C_{20}H_{32}N_2O_3S$: C 63,12; H 8,48; N 7,36;

Encontrado: C 63,07; H 8,73; N 7,46.

5 Ejemplo 19 - (4,4-dimetilpiperidinosulfenil)(metil)carbamato de 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranilo

Análisis:

Calculado $C_{19}H_{28}N_2O_3S$: C 62,61; H 7,74; N 7,69;

Encontrado: C 62,90; H 7,54; N 7,82.

10 Ejemplo 20 - [(bencil)(etil)aminosulfenil](metil)carbamato de 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranilo

Análisis:

Calculado $C_{21}H_{27}N_2O_3S$: C 65,08; H 7,02; N 7,23;

Encontrado: C 65,07; H 6,92; N 7,22.

15 Cada uno de los compuestos de los ejemplos 8 a 20, se ensayó contra por lo menos seis plagas de cosechas mediante el método del ejemplo 6, resultando tener en cada caso un elevado orden de actividad pesticida.

20 Los ésteres de ácido (metil)(aminosulfenil)carbámico de 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranol, insecticidas, pueden formularse con los aditivos y diluyentes usuales empleados en la preparación de composiciones insecticidas. Los productos tóxicos de esta invención, al igual que la mayoría de los agentes insecticidas, no son aplicados generalmente en su concentración total, sino que se incorporan con
25 los adyuvantes y vehículos utilizados normalmente para faci-



litar la dispersión de ingredientes activos, reconociendo el hecho aceptado de que la formulación y modo de aplicación de un producto tóxico puede afectar a la actividad del material. Los presentes compuestos se pueden aplicar, por ejemplo, como una pulverización, polvo o gránulo, al área en donde se desea controlar la plaga, variando naturalmente la elección de la aplicación en función del tipo de insecto y ambiente. Así, estos ésteres (aminosulfenil)(metil)carbámicos de 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranol, se pueden formular como gránulos de gran tamaño de partícula, como polvos espolvoreables, como polvos humectables, como concentrados emulsionales, como soluciones y similares.

Los polvos son mezclas de los ingredientes activos con sólidos finamente divididos, tales como talco, arcilla de attapulgita, kieselguhr, pirofilita, creta, tierra de diatomas, fosfatos de calcio, carbonatos de calcio y magnesio, azufre, harinas y otros sólidos orgánicos e inorgánicos que actúan como dispersantes y vehículos del producto tóxico. Estos polvos finamente divididos tienen un tamaño medio de partícula inferior a unas 50 micras. Una formulación en polvo típica, útil en esta invención, contiene 10 partes de (metil)(morfolinosulfenil)carbamato de 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranilo, 30 partes de arcilla de bentonita y 60 partes de talco.

Los compuestos de la presente invención se pueden preparar en concentrados líquidos mediante solución o emul-

sión en líquidos adecuados y en concentrados sólidos mediante mezclas con talco, arcillas y otros vehículos sólidos conocidos empleados en la técnica insecticida. Los concentrados son composiciones que contienen aproximadamente 5-50 %
5 de producto tóxico y 95-50 % de material inerte que incluye agentes dispersantes, agentes emulsionantes y agentes humectantes. Los concentrados se diluyen para su aplicación práctica con agua u otro líquido para pulverización, o con un vehículo sólido adicional para utilizarse en forma de polvos.
10 Los vehículos típicos para los concentrados sólidos (llamados también polvos humectables), incluyen tierra de batán, arcillas caolínicas, sílices y otros diluyentes inorgánicos fácilmente humectables y altamente absorbentes. Una formulación concentrada, sólida, útil en esta invención, contiene
15 1,5 partes, respectivamente, de lignosulfonato de sodio y laurilsulfato de sodio como agentes humectantes, 25 partes de (dimetilaminoculfenil)-(metil)carbamato de 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranilo y 72 partes de arcilla de bentonita.

Los concentrados líquidos útiles incluyen los concentrados emulsionables, los cuales son composiciones líquidas o en pasta, homogéneas, que se dispersan fácilmente en
20 agua u otro dispersante y que pueden consistir totalmente en el producto tóxico junto con un agente emulsionante líquido o sólido, pudiendo contener también un vehículo líquido tal
25 como xileno, naftas aromáticas pesadas, isoforona y otros disolventes orgánicos no volátiles. Para su aplicación, estos



concentrados se dispersan en agua u otro vehículo líquido y se aplican normalmente como una pulverización al área a tratar.

5 Los agentes humectantes, dispersantes o emulsionantes, típicos, empleados en las formulaciones insecticidas incluyen, por ejemplo, los alquil y alquilaril-sulfonatos y sulfatos, y sus sales sódicas; sulfonatos de alquilamidas, incluyendo las metiltauridas grasas; alcoholes de alquilaril-poliéter, alcoholes superiores sulfatados, alcoholes polivinílicos; óxidos de polietileno; aceites animales y vegetales
10 sulfonados; aceites de petróleo sulfonados; ésteres de ácidos grasos de alcoholes polihídricos y los productos de adición de óxido de etileno de tales ésteres; y los productos de adición de mercaptanes de cadena larga y óxido de etileno. En el comercio existen muchos otros tipos de agentes de superficie activa útiles. El agente de superficie activa, cuando se
15 utiliza, comprende normalmente de 1 a 15 % en peso de la composición insecticida.

20 Otras formulaciones útiles incluyen las soluciones del ingrediente activo en un disolvente en el cual sea completamente soluble a la concentración deseada, tal como acetona u otros disolventes orgánicos.

25 La concentración del producto tóxico en la dilución empleada normalmente para la aplicación, es del orden de 1 a 0,001 % aproximadamente. Se pueden emplear muchas variaciones de las composiciones de pulverización y espolvoreo en la técnica, sustituyendo un compuesto de esta invención en



las composiciones conocidas o aparentes en la técnica.

Las composiciones insecticidas se pueden formular y aplicar con otros ingredientes activos, incluyendo insecticidas, nematocidas, acaricidas, fungicidas, reguladores de las plantas, fertilizantes, etc. A la hora de aplicar los productos químicos, es evidente que deberá emplearse una cantidad y concentración eficaces de éster de ácido (aminosulfenil) (metil)carbámico de 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranol.

Es evidente que podrán efectuarse muchas modificaciones en la estructura, preparación, formulación y aplicación de los compuestos de esta invención, sin desviarse del espíritu y alcance de la misma y de las siguientes reivindicaciones.

N O T A

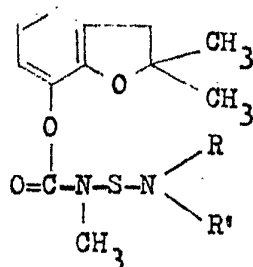
=====

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 patentes presentadas en Norteamérica con los números y fechas siguientes: nº 378.700 de 12 de julio de 1.973 y nº 476.767 de 6 de junio de 1.974; accogiéndose 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, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE DERIVADOS N-AMINOSULFENILADOS DE CARBOFURANO; ca-



racterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de derivados N-aminosulfenilados de carbofurano, de fórmula:



5 en la que R y R', iguales o diferentes, representan alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, cicloalquilo de 3 a 6 átomos de carbono o bencilo, o R y R', junto con el nitrógeno, forman un anillo heterocíclico de 5 a 8 miembros que puede contener un enlace -O-, -S- ó -NR"-, en donde R" es alquilo inferior
10 (1 a 4 átomos de carbono), bencilo o fenilo, cuyo anillo heterocíclico puede tener uno o más sustituyentes elegidos entre alquilo inferior, aralquilo, arilo y alcoxi inferior, con la condición de que (1) el número total de átomos de carbono en dichos sustituyentes sea de 1 a 8 inclusive, (2) el
15 número de sustituyentes alcoxi en el anillo heterocíclico sea cero o uno y (3) el número de sustituyentes en un átomo de carbono adyacente al átomo de nitrógeno enlazado al azufre sulfenilo, sea cero o uno; caracterizado porque se hace reaccionar un haluro de sulfenilo de fórmula X-S-NRR', en donde X es halógeno y R y R' se definen como anteriormente, con carbofurano, en presencia de una base, y a continuación se recupera el compuesto.

2.- Procedimiento para la obtención de derivados

12 JUL



N-aminosulfenilados de carbofurano, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 21 hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 12 JUL 1974

THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

FRANCISCO GARCÍA GONZÁLEZ
Francisco L. García González

Fig. 4

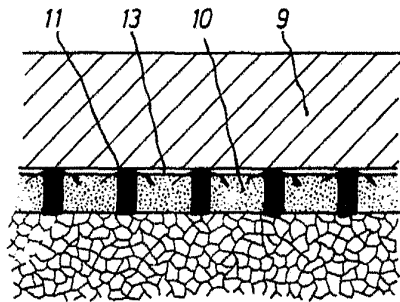


Fig. 1

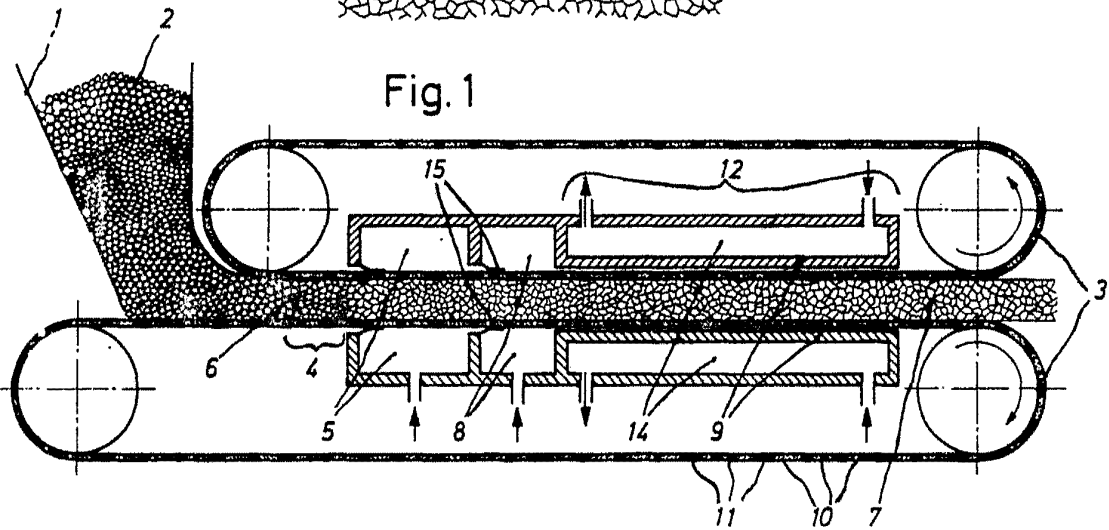


Fig. 2

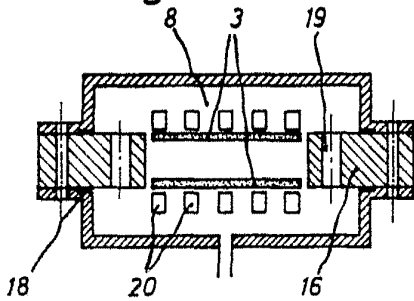
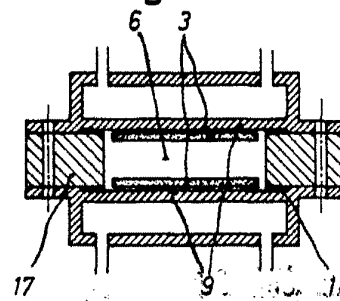


Fig. 3



Handwritten signature