

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19 ES	11 NUMERO	10 A1
	21 432.074	
	22 FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 23 57 930.8	20 de noviembre de 1.973	República Federal Alemana

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO7C; CO7D	

64 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR CARBAMATOS N-METILICOS N-SULFENILADOS DE EFECTO INSECTICIDA Y ACARICIDA

71 SOLICITANTE (S)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.
72 INVENTOR (ES)
Dr. Peter Siegle., Dr. Engelbert Köhle, Dr. Ingeborg Hammann., Dr. Wolfgang Bherenz
73 TITULAR (ES)
74 REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO

PATENTE DE INVENCION

Le A 15 337-Sp.

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR CARBAMATOS N-METILICOS
N-SULFENILADOS DE EFECTO INSECTICIDA Y ACARICIDA.

- - - - -

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

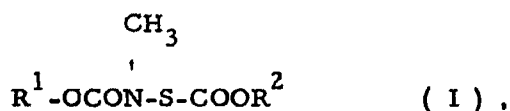
La presente invención se refiere a un
procedimiento para preparar nuevos carbamatos N-metílicos
N-sulfenilados de efecto insecticida y acaricida.

Ya se dió a conocer que carbamátos

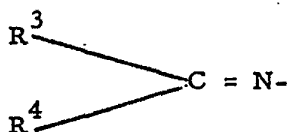
arílicos N-sustituídos muestran propiedades insecticidas (compárese: -
Patente publicada no examinada de la República Federal Alemana Nº.
1.949.234).

5 Las desventajas de esos compuestos son sin duda,
su poca eficacia, particularmente a bajas concentraciones de aplica- -
ción, así como su toxicidad relativamente elevada para animales de -
sangre caliente.

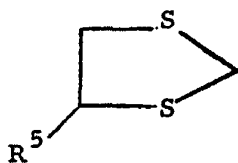
Ahora se ha encontrado que los nuevos compues-
tos N-sulfenilados de la fórmula general I



10 en la que R² es alquilo de bajo peso molecular y R¹ es fenilo, nafti-
lo o indanilo eventualmente sustituido por trihalogenometilo, halógeno,
nitro, ciano, dioxanilo o dioxolanilo sustituido por metilo o insustituido
alquilo, cicloalquilo, alquenilo, alquinilo, alcoxi, dialcoximetilo, alque-
noxi, alquinoxio, alquilmercapto, alquenilmercapto, alquinilmercapto o
15 dialquilamino con cada vez hasta 6 átomos de carbono; además, el ra-
dical

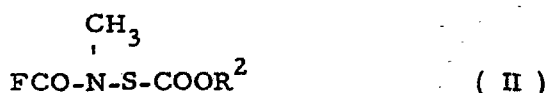


en donde R³ y R⁴ son alquilo, tioalquilo, ciano, fenilo, respectiva- -
mente R³ y R⁴ conjuntamente forman el anillo



en donde R⁵ representa hidrógeno o alquilo de bajo peso molecular, tienen fuertes propiedades insecticidas y acaricidas.

5 Además, se ha encontrado que se obtienen los compuestos sulfenilados de la fórmula I, de tal manera que fluoruros de ácidos carbámicos sustituidos de la fórmula II,

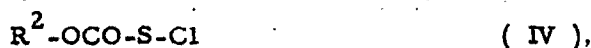


en la cual R² tiene el significado arriba indicado, se hacen reaccionar con compuesto de la fórmula III



en la cual R¹ tiene el significado arriba definido, eventualmente en presencia de un diluyente y de un agente ligador de ácidos.

10 Además, se ha encontrado que los compuestos de la fórmula I pueden ser obtenidos también de tal manera que cloruros de sulfenos de la fórmula IV



en la cual R² tiene el significado arriba indicado, se hacen reaccionar con carbamatos de la fórmula V



15 en la cual R¹ tiene el significado arriba definido, eventualmente en presencia de un diluyente y de un agente ligador de ácidos.

Es pronunciadamente sorprendente el hecho de que

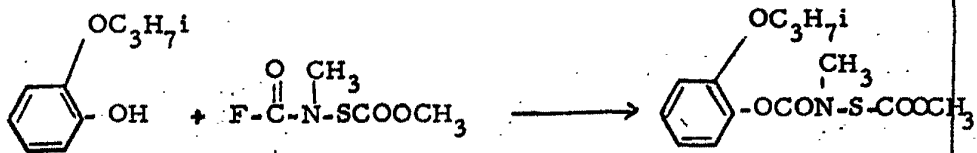
los compuestos según la invención muestran un efecto insecticida y acaricida superior a aquel de los carbamatos ya conocidos existentes en el mercado de un efecto análogo.

5

Además, los carbamatos N-sulfenilados de acuerdo con la invención son mucho menos tóxicos para animales de sangre caliente que los correspondientes carbamatos no sustituidos. Además, los compuestos según la invención son mejor tolerados por la piel que los conocidos ésteres de ácidos carbámicos trihalogenometilsulfenilados. Por consiguiente, las sustancias de acuerdo con el invento representan un enriquecimiento de la técnica.

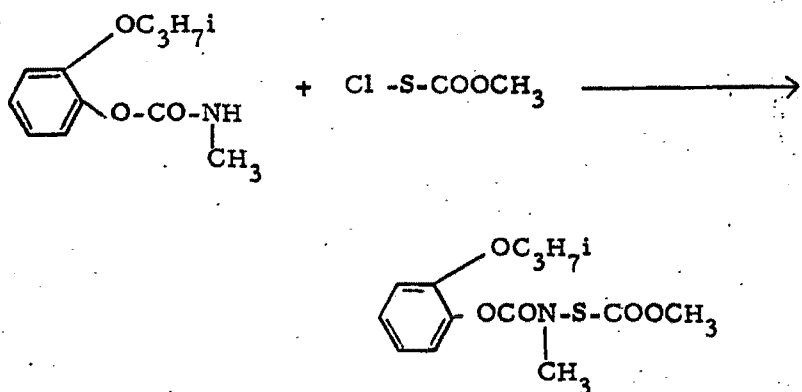
10

Empleándose, como sustancias de partida, fluoruro de ácido N-metil-N-metoxicarbonilsulfenil-carbámico y 2-isopropoxifenol, el desarrollo de la reacción puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas



15

Empleándose, como sustancias de partida, carbamato de 2-isopropoxifenil-N-metilo y cloruro de metoxicarbonilsulfeno, el desarrollo de la reacción puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas:



5 Los materiales de partida empleados para la producción de los compuestos según la invención son en parte conocidos o pueden ser obtenidos análogamente a procedimientos conocidos. Así, la producción de los cloruros de alcoxicarbonilsulfenos de la fórmula IV procede análogamente al procedimiento indicado en la Patente publicada no examinada de la República Federal Alemana Nº. 1.568.632.

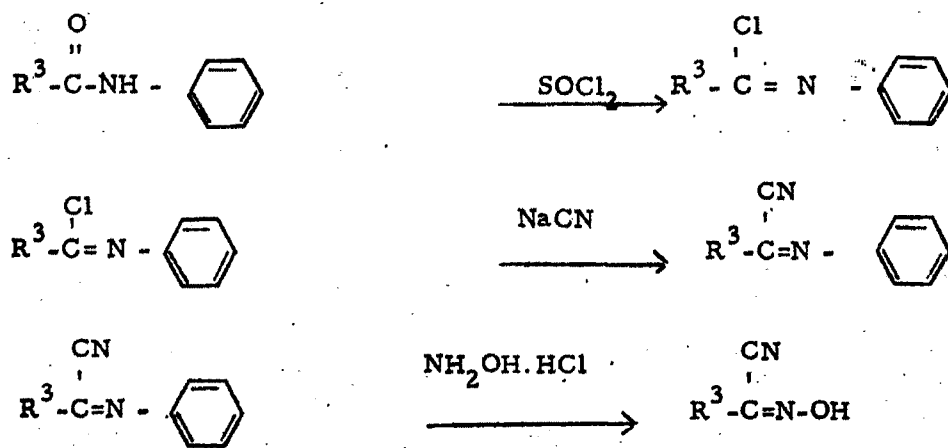
10 Los fluoruros de ácidos carbámicos sustituidos de la fórmula II son nuevos, pero pueden ser producidos análogamente al procedimiento indicado en la parte de ejemplos, en el Ejemplo 14, haciéndose reaccionar fluoruro de ácido N-metilcarbámico con el correspondiente cloruro de alcoxicarbonilsulfenilo.

En las fórmulas II y IV, R^2 representa preferiblemente alquilo lineal o ramificado de bajo peso molecular con 1 a 4 átomos de carbono, particularmente metilo o isopropilo.

15 La producción de compuestos hidroxiarílicos según la fórmula III (arriba) es conocida. La producción de las oximas cíclicas procede análogamente a los procedimientos indicados en la Patente norteamericana Nº. 3.183.148.

20 La producción de las α -cianoaldoximas alifáticas que sirven también de materiales de partida para las sustancias acti--

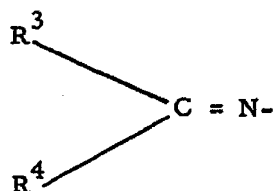
5 vas según el invento, procede según un procedimiento que aún pertenece al estado de la técnica, de tal manera que anilidas de ácidos carboxílicos se hacen reaccionar con cloruro de tionilo, las α -cloroaldoximas formadas se hacen reaccionar con cianuro sódico y subsiguientemente se saponifican los productos de reacción con hidrocloreuro de hidroxilamina (véase el siguiente esquema de reacción):



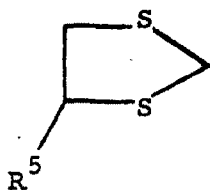
En este caso, R^3 representa preferiblemente alquilo lineal o ramificado con 1 a 6 átomos de carbono, particularmente ter-butilo.

10 La producción de los carbamatos de la fórmula V es realizada según procedimientos conocidos por reacción de los hidroxicompuestos de la fórmula III con isocianato de metilo o con fosgeno y metilamina. En las fórmulas I, III y V, R^1 representa preferiblemente fenilo que puede estar sustituido una o varias veces por: alquilo lineal o ramificado con 1 a 6 átomos de carbono; ciclopentilo, --
 15 ciclohexilo; halógeno, particularmente fluor, cloro o bromo; nitro, -- ciano; dioxanilo o dioxolanilo que cada vez puede estar sustituido adicionalmente por metilo; así como alquenilo, alquinilo, alcoxi, alquenoxi, alquinox, alquilmercapto con hasta 6 átomos de carbono, así como
 20 dialquilamino con cada vez hasta 6 átomos de carbono, así como

trihalogenometilo, particularmente trifluormetilo. Además, R^1 puede representar naftilo o indanilo una o varias veces sustituido por metilo. Si R^1 representa el radical



5 R^3 y R^4 representan alquilo y tioalquilo lineal o ramificado con 1 a 6 átomos de carbono, ciano o fenilo, y conjuntamente el anillo



representando R^5 hidrógeno o metilo.

10 Como diluyentes para las referidas reacciones, -
entran en consideración todos los disolventes orgánicos inertes. A éstos pertenecen éteres, tales como éter dietílico, dioxano, tetrahidrofurano; hidrocarburos, tales como bencenos, e hidrocarburos clorados, tales como cloroformo y clorobenceno. Para ligar el ácido halogenhídrico librado en la reacción, se agrega a la mezcla de reacción preferiblemente una base terciaria, tal como trietilamina. En el caso da-
15 do, es también posible partir directamente de las sales alcalinas de -
los compuestos de la fórmula III. Por lo demás, para la ligadura del ácido halogenhídrico formado en la reacción pueden emplearse todos -
los usuales agentes ligadores de ácidos, tales como por ejemplo carbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos, así como alcoholatos, -
por ejemplo metilatos o etilatos de álcalis.

20

Las temperaturas de reacción pueden variar den-

tro de un margen amplio; por lo general, se trabaja entre 0° y 100 ° C, preferiblemente entre 20 ° y 40 ° C.

En la realización del procedimiento según la invención, los compuestos de partida son aplicados en cantidades molares. Un exceso de uno u otro compuesto de partida no es desventajoso, pero tampoco aporta ningún aumento sustancial del rendimiento de la reacción en compuestos según la invención.

Como ejemplos de representantes particularmente eficaces de las sustancias activas según el invento sean citados:

- 10 carbamato de N-metil-N-metoxicarbonilsulfenil-fenilo,
- carbamato de N-metil-N-metoxicarbonilsulfenil-2-isopropilfenilo,
- carbamato de N-metil-N-metoxicarbonilsulfenil-3-isopropilfenilo,
- carbamato de N-metil-N-metoxicarbonilsulfenil-2-isopropoxifenilo,
- carbamato de N-metil-N-metoxicarbonilsulfenil-2-clorofenilo,
- 15 carbamato de N-metil-N-metoxicarbonilsulfenil-3-clorofenilo,
- carbamato de N-metil-N-metoxicarbonilsulfenil-4-clorofenilo,
- carbamato de N-metil-N-metoxicarbonilsulfenil-3, 5-dimetil-4-metilmercaptifenilo,
- carbamato de N-metil-N-metoxicarbonilsulfenil-3-metil-4-dimetilamino-
- 20 fenilo,
- carbamato de N-metil-N-metoxicarbonilsulfenil-2-ciclopentilfenilo,
- carbamato de N-metil-N-metoxicarbonilsulfenil-2-dioxolanilfenilo
- carbamato de N-metil-N-metoxicarbonilsulfenil-2-dioxanilfenilo,
- carbamato de N-metil-N-metoxicarbonilsulfenil-4-metilfenilo,
- 25 carbamato de N-metil-N-metoxicarbonilsulfenil-2-metoxi-4-metilfenilo,
- carbamato de N-metil-N-metoxicarbonilsulfenil-4-trifluormetilfenilo,
- carbamato de N-metil-N-metoxicarbonilsulfenil-4-nitrofenilo,
- carbamato de N-metil-N-metoxicarbonilsulfenil-2-aliloxifenilo,
- carbamato de N-metil-N-metoxicarbonilsulfenil-2-metilfenilo,
- 30 carbamato de N-metil-N-metoxicarbonilsulfenil-2-propargiloxifenilo,

carbamato de N-metil-N-metoxicarbonilsulfenil-1-naftilo,
carbamato de N-metil-N-metoxicarbonilsulfenil-4-metilmercaptofenilo,
carbamato de N-metil-N-metoxicarbonilsulfenil-4-cianofenilo,
5 carbamato de N-metil-N-metoxicarbonilsulfenil-2-isopropilmercaptofeni-
lo,
carbamato de N-metil-N-metoxicarbonilsulfenil-3-dimetilaminofenilo,
carbamato de N-metil-N-metoxicarbonilsulfenil-4-(1,1-dimetilindanilo),
carbamato de N-metil-N-metoxicarbonilsulfenil-1,3-ditiolan-2-oximo,
carbamato de N-metil-N-metoxicarbonilsulfenil-4-metil-1,3-ditiolan-2-
10 oximo,
carbamato de N-metil-N-metoxicarbonilsulfenil- α -ciano-benzaldoximo,
carbamato de N-metil-N-metoxicarbonilsulfenil- α -ciano-propionaldoxi-
mo,
carbamato de N-metil-N-metoxicarbonilsulfenil- α -ciano- β -metilpropio-
15 naldoximo,
carbamato de N-metil-N-metoxicarbonilsulfenil- α -ciano- β , β -dimetil-
propionaldoximo,
carbamato de N-metil-N-metoxicarbonilsulfenil- α -metiltioacetaldoximo,
carbamato de N-metil-N-metoxicarbonilsulfenil- β -metil- β -metiltiopro-
20 pionaldoximo.

Como ya se ha mencionado, los nuevos ésteres de ácido N-metil-carbámico N-sulfenilados se distinguen por una sobre-
25 saliente eficacia insecticida y acaricida contra insectos chupadores y mordedores, ácaros, parásitos de provisiones y antihigiénicos. Ade-
más, las sustancias activas según el invento tienen en parte un efecto fungicida, nematocida, microbicida, así como un efecto insecticida con-
tra insectos habitantes en el suelo.

A los insectos chupadores pertenecen esencialmen-
30 te pulgones (Aphidae), tales como el pulgón verde del duraznero (My-
zus persicae), el pulgón negro de las habichuelas (Doralis fabae), el

5 pulgón de la avena (*Rhopalosiphum padi*), el pulgón de las arvejas (*Macrosiphum pisi*), el pulgón de las papas (*Macrosiphum solanifolii*); además, el pulgón de agalla del grosellero (*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, cochinillas (*Coccina*), por ejemplo, la cochinilla de la hiedra (*Aspidiotus hederae*) la cochinilla de los agrios (*Lecanium hesperidum*), así como el pulgón pegajoso (*Pseudococcus maritimus*); tisanópteros (*Thysanoptera*), tales como *Hercinothrips femoralis*, y chinches, por ejemplo, la chinche de las remolachas (*Plesma quadrata*), la chinche del algodón (*Dysdercus intermedium*), la chinche de cama (*Cimex lectularius*), la chinche feroz (*Rhodnius prolixus*) y la chinche de Chagas (*Triatoma infestans*); además, cigarras, tales como *Euschelis bilobatus* y *Nephotettix bipunctatus*.

15 En cuanto a los insectos mordedores, principalmente 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 piéride 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*).

30 Además, a los insectos mordedores pertenecen los coleópteros (*Coleoptera*), por ejemplo el gorgojo (*Sitophilus granarius*) = (*Calandra granaria*), la dorifora (*Leptinotarse decemlineata*),

la crisomela de la romaza (*Gastrophysa Viridula*), la crisomela del rá-
bano picante (*Phaedon cochleariae*), el escarabajo brillante de la colza
(*Meligethes aeneus*), el coléoptero del frambueso (*Byturus tomentosus*),
5 el gorgojo de las habichuelas (*Bruchidius = Acanthoscelides obtectus*),
el dermesto (*Dermestes frischi*), el escarabajo de Khapra (*Trogoder-
ma granarium*), el gorgojo pardo rojizo de la harina de arroz o tribo-
lio castaño (*Tribolium castaneum*), el gorgojo del maíz (*Calandra o
Sitophilus zeamais*), el anobio de pan (*Stegobium paniceum*), el tene-
10 brio común (*Tenebrio molitor*) y la carcoma dentada de los cereales
(*Oryzaephilus surinamensis*), pero también las especies que habitan en
la tierra, por ejemplo larvas de eláteros (*Agriotes spec.*) y larvas de
abejorros (*Melolontha melolontha*); cucarachas, tales como la cucara-
cha alemana (*Blattella germanina*), la cucaracha americana (*Periplane-
ta americana*), la cucaracha de Madeira (*Leucophaea o Rhyparobia ma-
15 deirae*), la cucaracha negra de las cocinas (*Blatta orientalis*), la cuca-
racha gigante (*Blaberus giganteus*) y la cucaracha gigante negra (*Blabe-
rus fuscus*), así como *Henschoutedenia flexivitta*; además, ortópteros,
por ejemplo el grillo (*Acheta domesticus*); comejenes, tales como los
comejenes de tierra (*Reticulitermes flavipes*) e himenópteros, tales co-
20 mo las hormigas, la hormiga de la pradera (*Lasius niger*).

Los dípteros comprenden esencialmente las mos-
cas, tales como las drosófilas (*Drosophila melanogaster*), la mosca de
frutas del Mediterraneo (*Ceratitis capitata*), la mosca domestica (*Mus-
ca domestica*), la pequeña mosca domestica (*Fannia canicularis*), la --
25 mosca brillante (*Phormia aegina*) y el moscón azul de la carne (*Callip-
hora erythrocephala*), así como el tábano (*Stomoxys calcitrans*); ade-
más, 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*).

30 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, por ejemplo el ácaro de agalla del grosellero (*Eriophyes ribis*) y tarsonemidos, por ejemplo 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*).

En la aplicación contra insectos nocivos para la 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 encaladas.

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, vale decir, disolventes líquidos, gases licuados que se encuentran bajo presión y/o sustancias portadoras sólidas, eventualmente bajo utilización de agentes tensioactivos, vale decir emulsionantes y/o dispersantes y/o agentes espumantes. En caso de utilización de agua como diluyente, pueden utilizarse, como disolventes auxiliares por ejemplo también solventes orgánicos. Como disolventes 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 alifáticos tales como ciclohexano, parafinas por ejemplo fracciones de petróleo, alcoholes tales como butanol o glicol, así como sus ésteres y éteres, cetonas tales como acetona, metiletilcetona, metilisc

5 butilcetona o ciclohexanona, solventes polares fuertes tales como dime-
tilformamida y dimetilsulfóxido, así como agua, bajo agentes diluyen-
tes o portadores gaseosos licuados, se entienden aquellos líquidos que
son gaseosos a temperatura normal y bajo presión normal, por ejem-
10 plo gases propulsores de aerosol, tales como hidrocarburos halogena-
dos por ejemplo, freón; como portadores sólidos entran en considera-
ción 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 disper-
15 so, óxido de aluminio y silicatos, como agentes emulsionantes y/o es-
pumantes entran en consideración: emulsionantes no ionógenos y anióni-
cos, tales como ésteres polioxietilénicos de ácidos grasos, éteres po-
lioxietilénicos de alcoholes grasos, por ejemplo éter alquilarilpoliglicó-
lico, alquilsulfonatos, alquilsulfatos y arilsulfonatos; como agentes dis-
persantes: por ejemplo lignina, lejías de desecho de sulfito y metilce-
lulosa.

Las sustancias activas según el invento pueden es-
tar presentes en las formulaciones en mezcla con otras sustancias ac-
tivas conocidas.

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

25 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, concentra-
dos 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,
30 nebulización, espolvoreo, esparcimiento, fumigación, gasificación, rie-
go, desinfección o incrustación.

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 %.

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

Ejemplo A.

10 Ensayo con larvas de Phaeton

Disolvente: 3 partes en peso de dimetilformamida,

Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

15 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.

20 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 (*Phaeton cochleariae*).

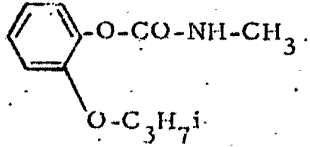
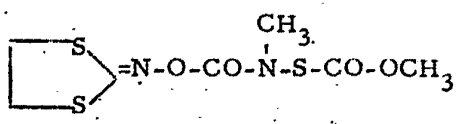
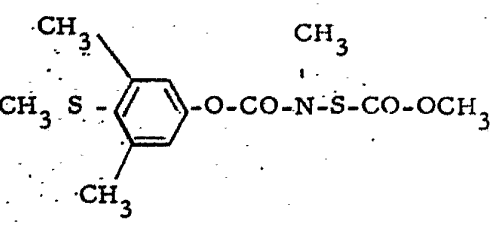
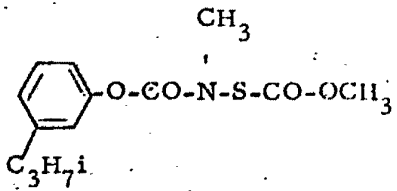
25 Al cabo de los tiempos indicados, se determina en % el grado de destrucción, significando 100 % que fueron matadas todas las larvas, mientras que 0 % significa que no fué matada ninguna larva.

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

T a b l a

(Insectos nocivos para plantas)

Ensayo con larvas de Phaedon

Sustancias activas	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 3 días
 <p>(conocida)</p>	0,1 0,01	100 0
	0,1 0,01	100 90
	0,1 0,01	100 100
	0,1 0,01	100 100

da del emulsivo, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

5 La preparación de sustancia activa es rociada sobre plantas de col (*Brassica oleracea*) fuertemente atacadas por el pulgón del duraznero (*Myzus persicae*), hasta su mojadura al grado de formación de gotas.

10 Al cabo de los tiempos indicados, se determina en % el grado de destrucción, significando 100 % que fueron matados todos los pulgones, mientras 0 % significa que no fué matado ningún pulgón.

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

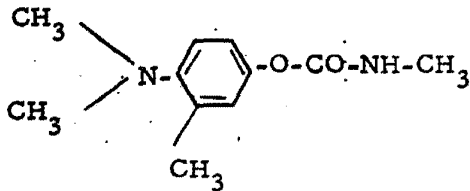
T a b l a

(Insectos nocivos para plantas)

Ensayo con *Myzus*

15

Sustancias activas	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 1 día
--------------------	---	--



(conocida)

0,1	98
0,01	20

T a b l a . (continuación)

(Insectos nocivos para plantas)

Ensayo con Myzus

5

Sustancias activas	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 1 día
--------------------	---	--

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \quad \\ \text{CH}_3\text{S}-\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{CO}-\text{N}-\text{S}-\text{CO}-\text{OCH}_3 \end{array}$	0,1	100
	0,01	95

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{N}-\text{O}-\text{CO}-\text{N}-\text{S}-\text{CO}-\text{OCH}_3$	0,1	100
	0,01	100

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{O}-\text{CO}-\text{N}-\text{S}-\text{CO}-\text{OCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0,1	100
	0,01	100

Ejemplo C.

Ensayo con Tetranychus (resistente)

10

Disolvente: 3 partes en peso de dimetilformamida
Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico

Para obtener una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa con la can

Se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

5 La preparación de sustancia activa es pulverizada sobre plantas de judías (chauchas) (*Phaseolus vulgaris*) de una altura de 10 a 30 cm, hasta su mojadura al grado de formación de gotas. Estas plantas de judías (chauchas) están fuertemente atacadas por todos los estados de desarrollo del ácaro hilador común o del ácaro hilador de la judía (chaucha) (*Tetranychus urticae*).

10 Al cabo de los tiempos indicados, se determina la destrucción en %, significando 100 % que fueron matados todos los ácaros hiladores, mientras que 0 % significa que no fué matado ningún ácaro hilador.

Las sustancias activas, sus concentraciones, los tiempos de evaluación y los resultados constan en la siguiente tabla:

15

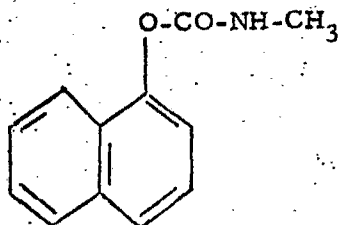
T a b l a .

(Insectos nocivos para plantas)

Ensayo con *Tetranychus* (resistente).

20

Sustancias activas	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 2 días.
--------------------	---	--



(conocida)

0,1

0

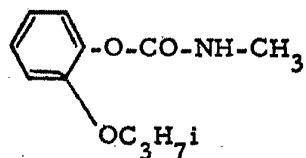
T a b l a (continuación)

(Insectos nocivos para plantas)

Ensayo con Tetranychus (resistente)

5

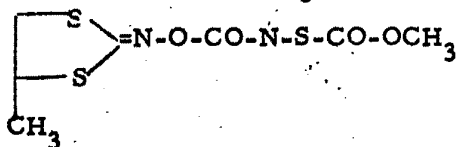
Sustancias activas	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 2 días
--------------------	---	---



0,1

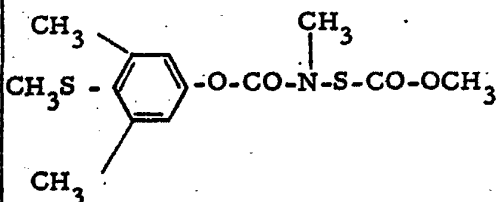
0

(conocida) $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$



0,1

85



0,1

100

Ejemplo D.

Ensayo de efecto residual

Animales de ensayo: Aedes Aegypti

10

Sustancia de base para un polvo mojable, consistente en:

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,
51 % de caolín coloidal.

5
10
Para obtener 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.

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.

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

20
A este propósito, se colocan los animales de ensayo sobre las superficies de base tratadas. Encima de los animales de ensayo se coloca un cilindro chato que en su extremo superior está cerrado por un tejido de alambre para impedir el escape de los animales de ensayo. Al cabo de 8 horas de permanencia de los animales sobre la superficie de base, se determina en % la destrucción de los animales de ensayo, significando 100 % que fueron matados todos los animales de ensayo, mientras que 0 % significa que no fué matado ningún animal de ensayo.

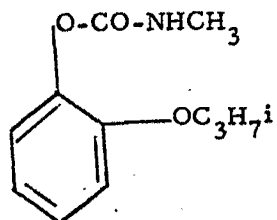
25
Las sustancias activas, sus cantidades, la clase de las bases de ensayo y los resultados constan en la siguiente tabla:

T A B L A

Ensayo de efecto residual

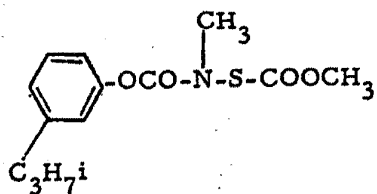
Sustancias activas

material de la base del ensayo



(conocida)

arcilla encalada



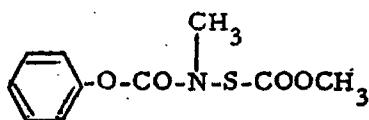
arcilla encalada

animales de ensayo	destrucción de los animales de ensayo en % edad de los recubrimientos residuales en - semanas.		
	1	2	3
aedes aegypti	$8^h = 30 \%$	$8^h = 0 \%$	
aedes aegypti	100	100	100

Ejemplo 1.

Preparación de carbamato de N-metil-N-metoxicarbonilsulfenil-fenilo.

1



5

Se disuelven 15 g (0,1 mol) de carbamato de N-metil-fenilo en 100 ml de tolueno anhidro. A la temperatura ambiente se instilan simultáneamente 12,6 g (0,1 mol) de cloruro de metoxicarbonilsulfeno disueltos en 20 ml de tolueno anhidro y 10,5 g (0,1 mol) de trietilamina disueltos en 20 ml de tolueno anhidro.

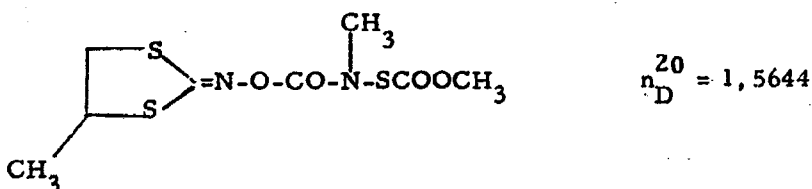
10

La reacción es fuertemente exotérmica; por refrigeración se mantiene la temperatura debajo de 40 ° C. Terminada la reacción, se agita todavía durante dos horas a la temperatura ambiente. Entonces por filtración a succión se separa hidrocioruro de trietilamina, se lava el filtrado dos veces con agua, se lo deshidrató con Na₂SO₄ y subsiguientemente se elimina el disolvente por destilación. Se obtienen 13 g (rendimiento al 55 %) de carbamato de N-metil-N-metoxicarbonilsulfenil-fenilo del P.e. 0,2 = 130 - 140 ° C.

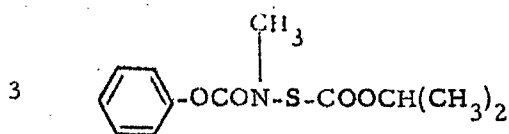
15

Compuestos posteriores son preparados análogamente:

2



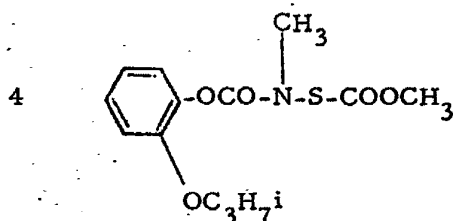
Si se emplea, en lugar de cloruro de metoxicarbonilsulfeno, el cloruro de isopropoxicarbonilsulfeno como material de partida, se obtiene:



P. e. 0,08 = 120 - 125 ° C

Ejemplo 4.

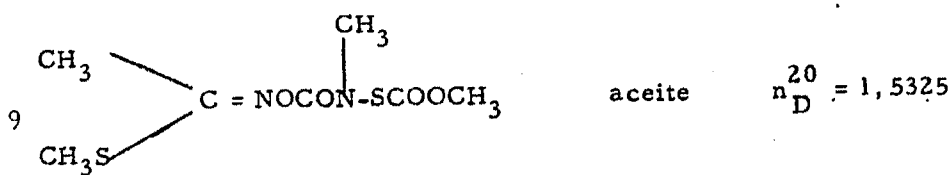
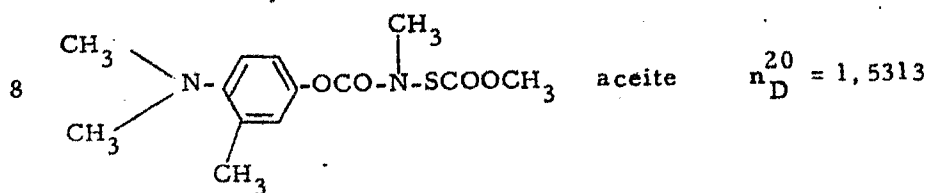
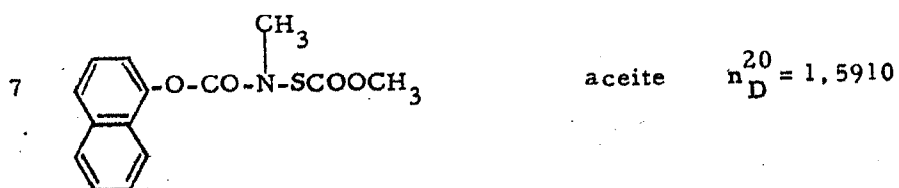
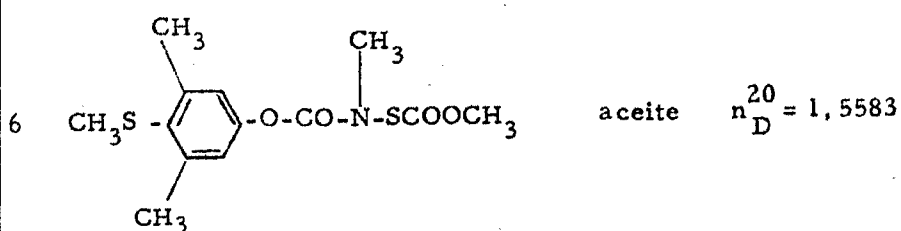
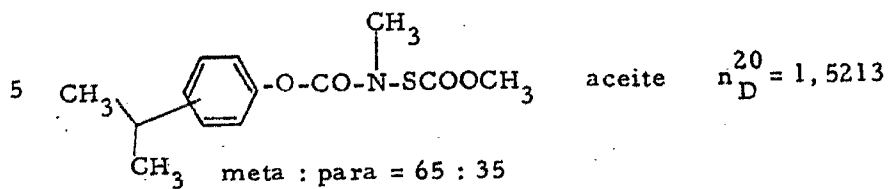
Preparación de carbamato de N-metil-N-metoxycarbonilsulfenil-2-iso--
propoxifenilo.

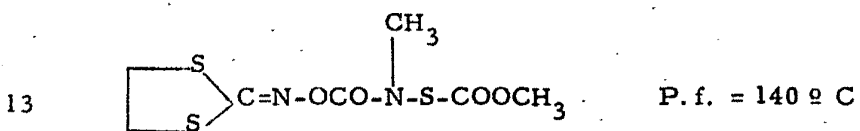
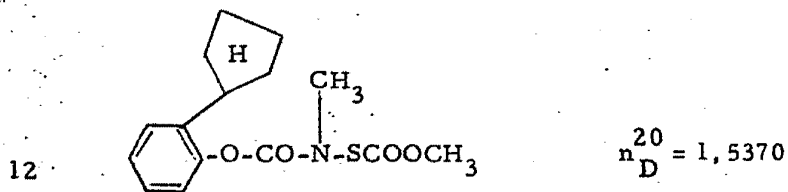
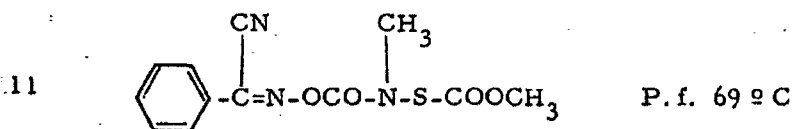
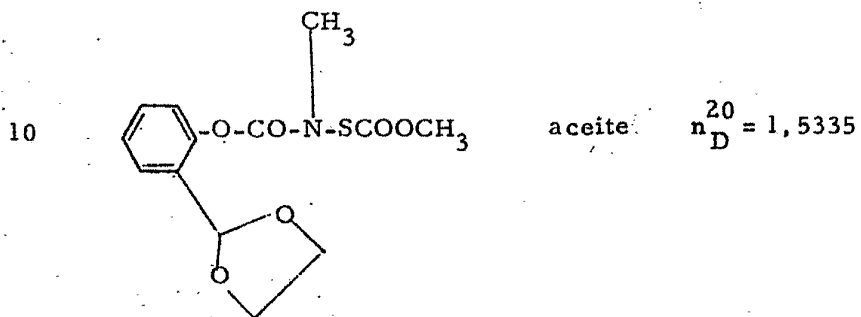


5 Se disuelven 16,7 g (0,1 mol) de fluoruro de ácido N-metil-N-metoxycarbonilsulfenil-carbámico y 15,6 g (0,1 mol) de 2-isopropoxifenol a la temperatura ambiente en 200 ml de tolueno. Después de la instilación de 10,5 g (0,1 mol) de trietilamina, se agita todavía durante 2 horas a 30 ° C.

10 Subsiguientemente, por filtración a succión, se se para el hidrofuro de trietilamina formado y se lava el filtrado varias veces con agua. Entonces se lo deshidrata con Na₂SO₄ y se elimina el disolvente por destilación. Se somete el residuo a la destilación en vacío. Se obtienen 15 g (rendimiento al 50 %) de carbamato de N-metil-N-metoxycarbonilsulfenil-2-isopropoxifenilo del P. e. 0,18 =
15 145 - 150 ° C.

Análogamente pueden obtenerse compuestos ulteriores:





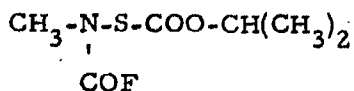
Ejemplo 14.

Procedimiento para la producción del fluoruro de ácido N-metil-N-metoxycarbonilsulfenil-carbámico empleado como material de partida.

5 Se disuelven 117 g (1,5 moles) de fluoruro de -
ácido N-metilcarbámico y 189 g (1,5 moles) de cloruro de metoxicar-
bonilsulfenilo en 1000 ml de nafta para lavar. Bajo agitación fuerte se
instilan 155 g (1,5 moles) de trietilamina, en la que la temperatura no
ha de sobrepasar 40 ° C.

10 Se agita todavía durante 2 horas a 30 %; por fil-
tración a succión se separa el hidrocloreuro de trietilamina formado; -
se elimina el disolvente por destilación y se somete el residuo a la -
destilación en vacío. Se obtienen 116 g (rendimiento al 47 %) de fluo-
ruro de ácido N-metil-N-metoxycarbonilsulfenil-carbámico del P.e. 15
96 - 99 ° C.

15 Análogamente puede producirse:

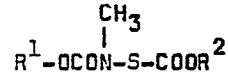


P.e. ₁₆ = 105 - 107 ° C.

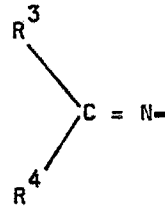
N O T A .

20 Descrita suficientemente la naturaleza del inven-
to, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse --
constar, que las disposiciones anteriormente indicadas son suscepti- -
bles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fun-
damental; también se hace constar que el invento se refiere a una So-
licitud de Patente presentada en la República Federal Alemana, con -
fecha 20 de noviembre de 1.973, Nº. P 23 57 930.8; acogándose por
lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en
25 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:

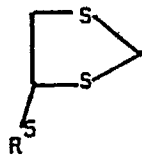
1.- Procedimiento para preparar carbamatos N-metílicos N-sulfenilados de efecto insecticida y acaricida, de fórmula general



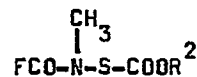
5 en la que R² es alquilo de bajo peso molecular y R¹ es fenilo, naftílo o indanilo eventualmente sustituido por trihalogenometilo, halógeno, nitro, ciano, dioxanilo o dioxolanilo sustituido por metilo o insustituido, alquilo, cicloalquilo, alquenilo, alquinilo, alcoxi, dialcoximetilo, alquenoxi, alquinoxí, alquimercapto, alquenilmercapto, -alquinilmercapto o dialquilamino con cada vez hasta 6 átomos de carbono; además el radical



10 en donde R³ y R⁴ son alquilo, tioalquilo, ciano, fenilo, respectivamente R³ y R⁴ conjuntamente forman el anillo



15 en donde R⁵ representa hidrógeno o alquilo de bajo peso molecular; - caracterizados porque fluoruros de ácidos carbámicos sustituidos de fórmula



donde R² tiene el significado arriba indicado, se hacen reaccionar -

con compuestos de fórmula R^1-OH , donde R^1 tiene el significado arriba indicado, en caso dado en presencia de un diluyente y de un agente ligador de ácidos.

2.- Procedimiento para preparar carbamatos N-metilicos N-sulfenilados de efecto insecticida y acaricida, tal y como queda - sustancialmente descrita en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 29 hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 13 Mayo 1976

BAYER AKTIENGESELLCHAFT

GOMEZ AGUERO Y MUÑOZ

Dr. D. Fernando L. Gomez Agüero

