

PATENTE DE INVENCION

=====
Le A 15 815-Sp.
=====

439418

Int. Cl.² CO7C; A01N

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR CARBAMATOS N-SULFENILADOS

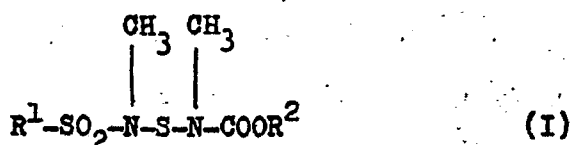
=====
Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT., entidad alemana, residente
en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

1. La presente invención se refiere a un
procedimiento para preparar nuevos carbamatos N-sulfenilados,
útiles como insecticidas, acaricidas y nematocidas.

1 Ya se dió a conocer que los carbama-
tos constituyen insecticidas eficaces (compárese: Patentes
publicadas de la República Federal Alemana Nos. 1.145.162
y 1.138.277, Patente belga No. 674.792).

5 Los compuestos ahí descritos constitu-
yen conocidos productos comerciales; los mismos, sin embar-
go, tienen la desventaja de que, sobre todo a bajas concen-
traciones de aplicación, no siempre son enteramente satis-
factorios.

10 Ahora se ha encontrado que los nuevos
carbamatos N-sulfenilados de la fórmula general I



15 en la cual representan

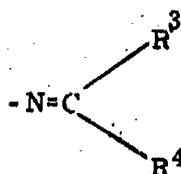
R¹ dialquilamino de bajo peso molecular con 1 a 4 átomos de
carbono en la parte alquilo, fenilo sustituido en la po-
sición orto o meta por halógeno o alquilo de bajo peso
20 molecular con 1 a 4 átomos de carbono, así como fenilo
sustituido en la posición orto, meta o para por NO₂, CF₃ ó
CN y

R² ya sea fenilo, naftilo, benzodioxolanilo, indanilo even-
tualmente sustituidos por alquilo, alquenilo, alquinilo, alcoxi,
25 alquenoxi, alquinoxí, alquilmercapto, alquenilmercapto,

1

alquilmercapto, dialquilamino, trihalógenometilo, halogeno, nitro, ciano, cicloalquilo, formamidino, dioxanilo, dioxolanilo, o un radical de oxima de la fórmula

5



en la cual

10

R^3 y R^4 pueden ser iguales o diferentes y representar alquilo, alcoxi, alquiltio, ciano o alcoxicarbonilo, pudiendo los grupos alquilo en R^3 y R^4 estar también interconectados, así como bajo la condición previa de que R^1 significa fenilo sustituido por NO_2 , representan un radical dihidroxibenzofuranilo eventualmente sustituido por alquilo,

15

muestran fuertes propiedades insecticidas, también contra insectos habitantes en el suelo, acaricidas y nematocidas.

Además, se ha encontrado que se obtienen los carbamatos N-sulfenilados de la fórmula I, si fluoruros de ácido carbámico de la fórmula (III)

20

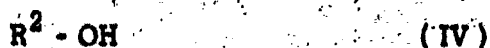


en la cual

R^1 tiene el significado arriba definido,

se hacen reaccionar con compuestos de la fórmula IV

25



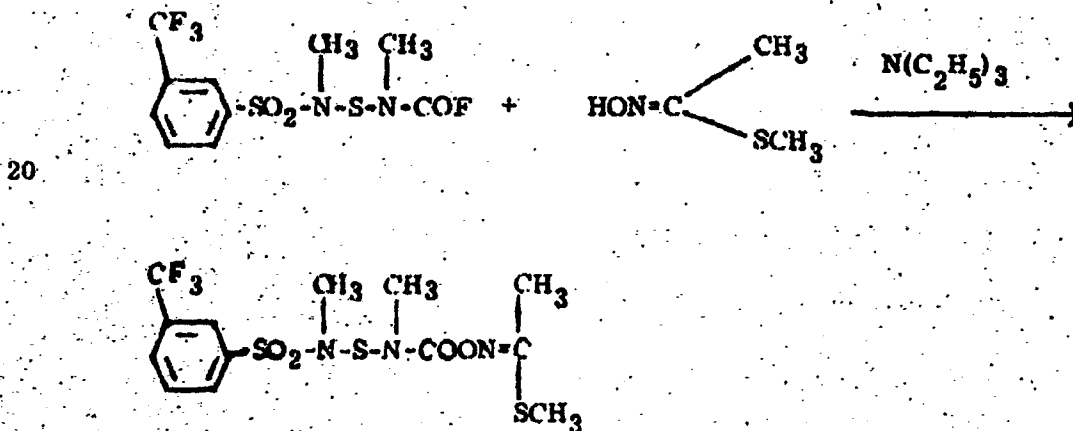
1 en la cual
R² tiene el significado arriba definido,
eventualmente en presencia de un agente ligador de ácidos y de un
diluyente.

5 Es manifiestamente sorprendente que
los compuestos según la invención muestran un efecto insecticida,
acaricida y nematocida superior a aquel de los conocidos carbama-
tos corrientes en el comercio de igual orientación de actividad.

10 Además, los carbamatos sulfenilados
según la invención son menos tóxicos que los carbamatos no sulfen-
nilados en los cuales se basan los mismos. Por consiguiente, repre-
sentan un enriquecimiento de la técnica.

15 Empleándose, como sustancias de par-
tida, fluoruro de ácido N-metil-(metilamida de ácido 3-trifluormetil-
bencenosulfónico-N'-sulfenil)-carbámico y α-metiltio-acetaldoxima,
el desarrollo de la reacción puede ser representado por el siguiente

esquema de fórmulas:



Los fenoles y oximas aplicados de la fórmula general IV son conocidos.

Los fluoruros de ácido carbámico sustituidos III empleados como sustancias de partida, son en parte conocidos (compárese: Patente publicada no examinada de la Rep. Fed. Alemana No. 2.311.384). Los mismos pueden ser preparados, análogamente a los procedimientos ahí descriptos, a partir de las metilamidas de ácido bencenosulfónico por reacción con dicloruro disulfúrico y por reacción del disulfuro así formado con cloro a formar el correspondiente cloruro de sulfeno. Los cloruros de sulfeno así obtenidos se hacen reaccionar subsiguientemente con fluoruro de ácido N-metilcarbámico a formar los fluoruros de ácido carbámico de la fórmula III.

De preferencia, se emplean fluoruros de ácido carbámico sustituidos de la fórmula III, en los cuales R^1 representa dimetilamino, 2-clorofenilo, 3-clorofenilo, 2-nitrofenilo, 3-nitrofenilo, 4-nitrofenilo, 3-trifluorometilfenilo, 2-tolilo, 3-tolilo, o 100C_6 , preferentemente. Si como compuestos de partida según la fórmula IV se emplean fenoles, R^2 representa preferiblemente un radical fenilo, 2-isopropoxifenilo, 3,5-dimetil-4-metilmercapto-fenilo, 3-metil-4-dimetilamino-fenilo, 4-nitrofenilo, 2-aliloxifenilo, 3-isopropilfenilo, 3-sec-butil-4-metilfenilo, 4-metil-3-isopropilfenilo, 2-dimetilaminofenilo, 1-naftilo, 4-(1,1-dimetilindanilo), 2,2-dimetilbenzodioxolanilo, 2-dioxolan-(1',3')-il(2')-fenilo, 2,4-dinitro-6-sec-butilfenilo o 2,2-dimetil-2,3-dihidrobenzofuranilo (7).

1 Si como compuestos de partida según
la fórmula IV se emplean oximas, entran en consideración preferi-
blemente oxima de acetona; de dicloroacetona o de éster dietílico de
ácido malónico, 2-oximino-1, 3-ditolano, 4-metil-2-oximino-1, 3-
5 ditolano, 4, 4-dimetil-2-oximino-1, 3-ditolano, 4-fenil-2-oximino-
1, 3-ditiano, 2-oximino-1, 3-oxatiolano, éster de ácido metiltio-hi-
droxamacético y éster n-butiltio-hidroxamacético.

Como diluyentes entran en considera-
ción todos los disolventes orgánicos inertes. A éstos pertenecen:
10 éteres, tales como éter dietílico, tetrahidrofurano y dioxano; hidro-
carburos, tales como benceno, e hidrocarburos, tales como cloro-
formo y clorobenceno.

Para ligar el ácido fluorhídrico forma-
do en la reacción, a la mezcla de reacción se agrega preferiblemente
15 una base orgánica terciaria, tal como por ejemplo trietilamina.

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.

En la realización del procedimiento se-
20 gún la invención, se trabaja preferiblemente con cantidades molares;
el empleo de un exceso de uno u otro de los componentes de partida,
no trae consigo ningún aumento sustancial del rendimiento.

En combinación con una baja toxicidad para animales de sangre caliente, las sustancias activas según
25 el invento muestran fuertes propiedades insecticidas, acaricidas y

nematocidas y, por ésto, pueden ser empleadas con buen resultado para combatir insectos nocivos chupadores y mordedores, así como parásitos antihigiénicos y de provisiones, ácaros, insectos habitantes en el suelo y nematodos.

Además, los compuestos según la invención tienen también ciertas propiedades fungicidas y herbicidas.

A los insectos chupadores pertenecen esencialmente pulgones (*Aphidae*), tales como el pulgón verde del duraznero (*Myzus persicae*), el pulgón negro de las habichuelas (*Doralis fabae*), el pulgón de la avena (*Rhopalosiphum padi*), el pulgón de las arvejas (*Macrosiphum pisi*), el pulgón de las papas (*Macrosiphum 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 agríos (*Lecanium hesperidum*), así como el pulgón pegajoso (*Pseudococcus maritimus*); tisanópteros (*Thysanoptera*), tales como *Hercinothrips femoralis*; y chinches, por ejemplo, la chinche de las remolachas (*Piesma quadrata*), la chinche del algodón (*Dysdercus intermedius*), la chinche de cama (*Cimex lectularius*), la chinche feroz (*Rhodnius prolixus*) y la chinche de Chagas (*Triatoma infestans*); además, cigarras, tales como *Euscelis bilobatus* y *Nephotettix bipunctatus*.

En cuanto a los insectos mordedores, principalmente han de mencionarse las orugas de mariposas (*Lepidop-*

1 tera), 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 neus-*
tria); además, la noctuela de las coles (*Mamestra brassicae*) y la
5 noctuela de los sembrados (*Agrotis segetum*), la gran piéride de
las coles (*Pieris brassicae*), la pequeña falena invernal (*Cheimato-*
bia 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
10 (*Hyponomeuta padella*), la polilla de la harina (*Ephestia kühniella*) y
la gran polilla de la cera (*Galleria mellonella*).

Además, a los insectos mordedores pertenecen los coleópteros (*Coleoptera*), por ejemplo el gorgojo
(*Sitophilus granarius*) = (*Calandra granaria*), la dorifora (*Leptino-*
15 tarsa decemlineata), la crisomela de la romaza (*Gastrophysa viridu-*
la), la crisomela del rábano picante (*Phaedon cochleariae*), el esca-
rabajo brillante de la colza (*Meligethes aeneus*), el coleóptero del
frambueso (*Byturus tomentosus*), el gorgojo de las habichuelas
(*Bruchidius* = *Acanthoscelides obtectus*), el dermesto (*Dermestes*
20 frischii), el escarabajo de Khapra (*Trogoderma granarium*), el gorgo-
jo pardo rojizo de la harina de arroz o triholio castaño (*Tribolium cas-*
taneum), el gorgojo del maíz (*Calandra* o *Sitophilus zeamais*), el ano-
bio de pan (*Stegobium paniceum*), el tenebrio común (*Tenebrio molitor*)
y la carcoma dentada de los cereales (*Oryzaephilus surinamensis*), pero
25 también las especies que habitan en la tierra, por ejemplo larvas de

1 eláteros (*Agriotes spec.*) y larvas de abejorros (*Melolontha melo-*
lontha); cucarachas, tales como la cucaracha alemana (*Blattella*
germanica), la cucaracha americana (*Periplaneta americana*), la
cucaracha de Madeira (*Leucophaea* o *Rhyparobia madeirae*), la cucu-
5 racha negra de las cocinas (*Blatta orientalis*), la cucaracha gigante
(*Blaberus giganteus*) y la cucaracha gigante negra (*Blaberus fuscus*),
así como *Henschoutedenia flexivitta*; además, ortópteros, por ejem-
plo el grillo (*Acheta domesticus*); comejenes, tales como los comeje-
nes de tierra (*Reticulitermes flavipes*) e himenópteros, tales como
10 las hormigas, la hormiga de la pradera (*Lasius niger*).

Los dípteros comprenden esencialmente
las moscas, tales como las drosófilas (*Drosophila melanogaster*), la
mosca de frutas del Mediterraneo (*Ceratitis capitata*), la mosca do-
méstica (*Musca domestica*), la pequeña mosca domestica (*Fannia ca-*
15 *nicularis*), la mosca brillante (*Phormia aegina*) y el moscón azul de
la carne (*Calliphora erythrocephala*), así como el tábano (*Stomoxys*
calcitrans); además, mosquitos, por ejemplo cénzalos, tales como el
mosquito de la fiebre amarilla (*Aedes aegypti*), el mosquito doméstico
(*Culex pipiens*) y el mosquito de la malaria (*Anopheles stephensi*).

20 A los ácaros (*Acari*) pertenecen parti-
cularmente 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 (*Paratetranu-*
chus pilosus = *Panonychus ulmi*), ácaros de agallas, por ejemplo el
25 ácaro de agalla del grosellero (*Eriophyes ribis*) y tarsonemidos, por

1 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*).

5 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 alcalis sobre bases ehcaladas.

10 Las sustancias activas según el invento tienen, en combinación con una baja toxicidad para animales de sangre caliente, fuertes propiedades nematocidas y, por ésto, pueden ser empleadas para combatir nematodos, particularmente nematodos fitopatógenos. A éstos pertenecen esencialmente los nematodos de hojas (Arphelenchoides), tales como los nematodos anguliformes del crisantemo (*A. Ritzemabos*), de la frutilla (*A. fragariae*), del arroz (15 *A. oryzae*); los nematodos de tallos (*Ditylenchus*), tales como las dipsacáceas (*D. Dipsaci*); nematodos de agallas de raices (*Meloidogyne*), tales como *M. arenaria* y *M. incognita*; los nematodos formadores de quistes (*Heterodera*), tales como el nematodo de la patata (20 *H. rostochiensis*), el nematodo de la remolacha (*H. schachtii*); nematodos de raices de vida libre, por ejemplo de las especies *Pratylenchus*, *Paratylenchus*, *Rotylenchus*, *Xiphinema* y *Radopholus*.

25 Las sustancias activas según la invención pueden ser llevadas a las siguientes formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granu-

1 lados. Estas se preparan en forma en sí conocida, por ejemplo por
mezclado de las sustancias activas con diluyentes, vale decir, di-
solventes líquidos, gases licuados que se encuentran bajo presión
y/o sustancias portadoras sólidas, eventualmente bajo utilización
5 de agentes tensioactivos, vale decir emulsionantes y/o dispersantes
y/o agentes espumantes. En caso de utilización de agua como dilu-
yente, pueden utilizarse, como disolventes auxiliares por ejemplo
también solventes orgánicos. Como disolventes líquidos entran ha-
sicamente en consideración: hidrocarburos aromáticos tales como
10 xileno, tolueno, benceno o alquilnaftalenos, hidrocarburos aromáti-
cos clorados o hidrocarburos alifáticos clorados, tales como cloro-
bencenos, cloroetilenos o cloruro de metileno, hidrocarburos alifá-
ticos tales como ciclohexano, parafinas por ejemplo fracciones de
petróleo, alcoholes tales como butanol o glicol, así como sus éteres
15 y ésteres, cetonas tales como acetona, metilacetona, metilisobu-
tilcetona, o ciclohexanona, solventes polares fuertes tales como di-
metilformamida y dimetilsulfóxido, así como agua, bajo agentes di-
luyentes o portadores gaseosos licuados, se entienden aquellos líqui-
dos que son gaseosos a temperatura normal y bajo presión normal,
20 por ejemplo gases propulsores de aerosol, tales como hidrocarburos
halogenados por ejemplo, freón; como portadores sólidos entran en
consideración minerales naturales molidos tales como caolines, ar-
cillas, talco, creta, cuarzo, attapulguita, montmorillonita o tierra
de diatomeas, y minerales sintéticos molidos, tales como ácido silí-
25 cico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos, como agentes

1 emulsionantes y/o espumantes entran en consideración: emulsionan-
tes no ionógenos y aniónicos, tales como ésteres polioxietilénicos,
de ácidos grasos, éteres polioxietilénicos de alcoholes grasos; por
ejemplo éter alquilarilpoliglicólico, alquilsulfonatos, alquilsulfatos
5 y arilsulfonatos; como agentes dispersantes: por ejemplo lignina,
lejías de desecho de sulfito y metilcelulosa.

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

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

Las sustancias activas pueden ser
aplicadas como tales, en forma de sus formulaciones o en las for-
mas de aplicación de ellas preparadas, tales como soluciones listas
15 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 ejem-
plo, por rociada, pulverización, nebulización, espolvoreo, esparci-
miento, fumigación, gasificación, riego, desinfección o incrustación.

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

25 Las sustancias activas pueden ser apli-

1 cadas también con buen resultado en el procedimiento de volumen
ultra-bajo, donde es posible aplicar formulaciones de hasta un 95 %
o hasta de un 100 %.

Ejemplo A.

5 Ensayo con larvas de *Phaedon*.

Disolvente: 3 partes en peso de dimetilformamida

Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico

10 Para la producción de una prepara-
ción 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.

15 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*).

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

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

25

Tabla

(Insectos nocivos para plantas)

Ensayo con larvas de Phaedon

Sustancias activas Ejemplo de prepara- ción No.	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 3 días
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-S-C=N-OCO-NHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ conocida	0,1	100
	0,01	0
6	0,1	100
	0,01	100
7	0,1	100
	0,01	100
8	0,1	95
10	0,1	100
	0,01	100
2	0,1	100
	0,01	100
3	0,1	100
	0,01	100
11	0,01	100
12	0,01	100
13	0,01	100
17	0,01	100

Ejemplo B.

Ensayo con Myzus (efecto por contacto)

Disolvente: 3 partes en peso de dimetilformamida

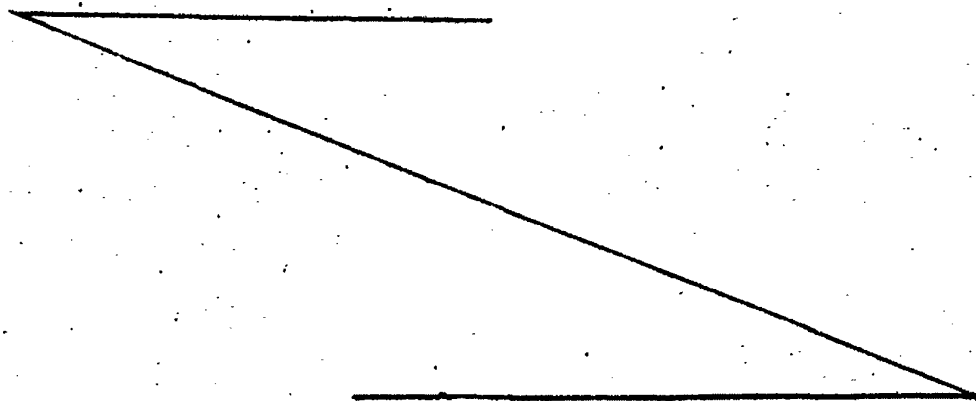
Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico

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.

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.

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

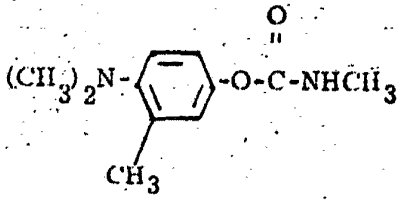
Las sustancias activas, sus concentraciones, los tiempos de evaluación y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla:



Tabla

(Insectos nocivos para plantas)

Ensayo con Myzus

Sustancias activas Ejemplo de prepara- ción No.	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % en peso al cabo de 1 día
	<p>0,1 0,01</p>	<p>98 20</p>
<p>6</p>	<p>0,1 0,01</p>	<p>100 95</p>
<p>1</p>	<p>0,1 0,01</p>	<p>100 100</p>
<p>11</p>	<p>0,01</p>	<p>100</p>
<p>12</p>	<p>0,01</p>	<p>100</p>
<p>13</p>	<p>0,01</p>	<p>100</p>
<p>14</p>	<p>0,1 0,01</p>	<p>100 99</p>
<p>15</p>	<p>0,1 0,01</p>	<p>100 99</p>
<p>16</p>	<p>0,1 0,01</p>	<p>100 99</p>
<p>17</p>	<p>0,1 0,01</p>	<p>100 95</p>

Tabla

(Insectos nocivos para plantas)

Ensayos con Doralis (efecto sistemático)

Sustancias activas Ejemplo de prepa- ración No.	concentración de la sustancia activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 4 días
$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{O}-\text{C}-\text{NHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $ <p>(conocida)</p>	<p>0,1 0,01</p>	<p>100 0</p>
5	0,1 0,01	100 100
4	0,1 0,01	100 100
1	0,1 0,01	100 100
11	0,01	100
12	0,01	100
13	0,01	100
14	0,01	100
15	0,01	100
16	0,01	100

Ejemplo D.

1 **Ensayo con Tetranychus (resistente)**

Disolvente: 3 partes en peso de dimetilformamida

Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico

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

10 **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*).**

15 **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 fue matado ningún ácaro hilador.**

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

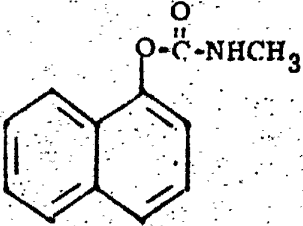
25

**POOR
QUALITY**

Tabla

(Acaros nocivos para plantas)

Ensayo con Tetranychus

Sustancias activas Ejemplo de prepa- ración No.	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 2 días
 (conocida)	0,1	0
9	0,1	100
1	0,1	90
11	0,1	100
13	0,1	100
17	0,1	98

Ejemplo E.

Ensayo de concentración límite / insectos habitantes en el suelo

Insecto de ensayo: *Phorbia antiqua* - larvas

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

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 cantidad indicada del disolvente, se agrega la cantidad indicada del emulsivo y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

Se mezcla la preparación de sustancia activa íntimamente con tierra. En esto, la concentración de la sustancia activa en la preparación no tiene prácticamente ninguna importancia, decisiva es tan solo la cantidad en peso de la sustancia activa por unidad de volumen de la tierra, cuya cantidad se indica en ppm (= mg/litro). Se introduce la tierra en macetas y se dejan estas 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 otros 2 a 7 días, se determina en % el grado de efecto de la sustancia activa, contando los insectos de ensayo muertos y vivos. El grado de efecto es de un 100 %, si todos los insectos de ensayo fueron matados, y es de un 0 %, si sigue viviendo todavía un número de insectos de ensayo exactamente igual que en la tierra testigo no tratada.

Las sustancias activas, sus cantidades de aplicación y los resultados constan en la siguiente tabla:

Tabla

Insecticidas de acción en el suelo

Phorbia antiqua - larvas en el suelo

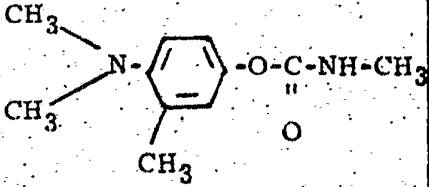
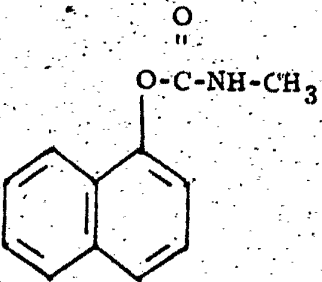
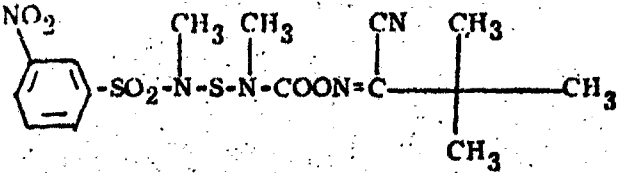
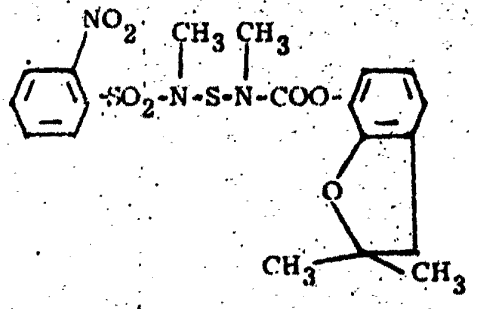
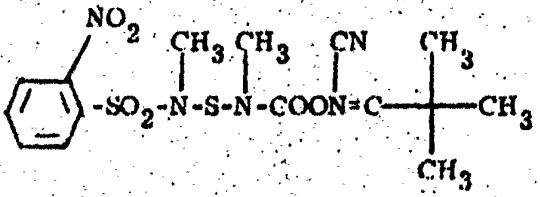
Sustancia activa (constitución) Ejemplo de pre- paración No:	concentración de la sustancia activa en ppm 10 ppm	grado de des- trucción en %
 <p>(conocida)</p>	0	
 <p>(conocida)</p>	0	
5)	100	
4)	100	
3)	100	

Tabla. (continuación)

Insécticida de acción en el suelo

Phorbia antiqua - larvas en el suelo

Sustancia activa (constitución)	
	100
	100
	100

POOR
QUALITY

Ejemplo F.

Ensayo de concentración límite

Nematodo de ensayo: Meloidogyne incognita

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

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 cantidad indicada del disolvente, se agrega la cantidad indicada del emulsivo y se diluye la concentración con agua hasta la concentración deseada.

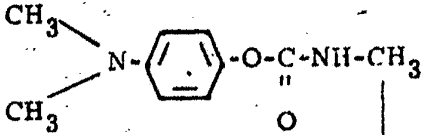
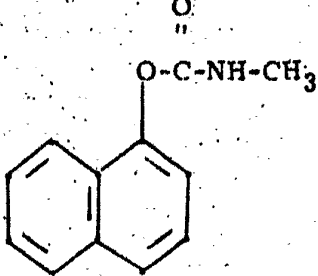
La preparación de sustancia activa es mezclada íntimamente con tierra fuertemente infestada con los nematodos de ensayo. En esto, la concentración de la sustancia activa en la preparación no tiene prácticamente ninguna importancia, decisiva es tan solo la cantidad de sustancia activa por unidad de volumen de tierra, cuya cantidad se indica en ppm. Se introduce la tierra tratada en macetas, se siembra lechuga y se guardan las macetas a una temperatura de invernáculo de 27°C.

Al cabo de cuatro semanas, se examinan las raíces de la lechuga en cuanto a su ataque por nematodos (agallas de raíces), y se determina en % el grado de efecto de la sustancia activa. El grado de efecto es de un 100 % si es totalmente evitado el ataque, mientras que es de un 0 %, si el ataque es exactamente igual a aquel en las plantas testigos en tierra no tratada, pero infestada de igual modo.

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

T a b l a

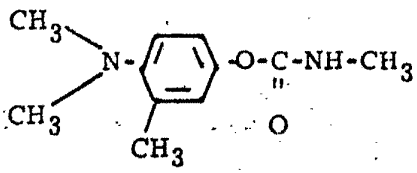
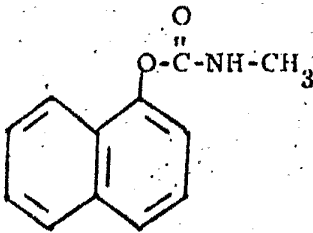
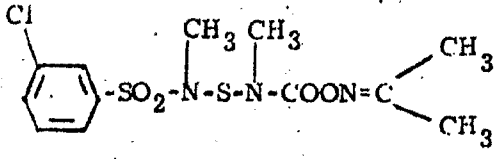
Nematocida - *Meloidogyne incognita*

Sustancia activa (constitución) Ejemplo de preparación No.	concentración de la sustancia activa en ppm	grado de destrucción en %.
<p>5</p>  <p>10</p> <p>conocida</p>	10 ppm	0
 <p>15</p> <p>conocida</p>	100	0
6)	100	100
1)	100	100

Tabla

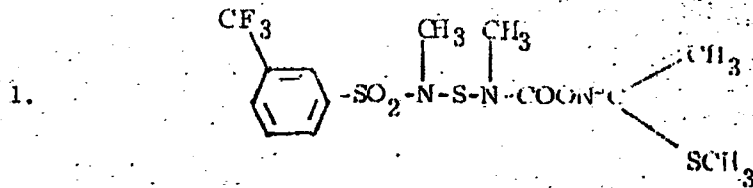
Insecticidas de acción en el suelo

Larvas de Tenebrio molitor en el suelo

Sustancia activa (constitución)	grado de destrucción en %, a una concentración de la sustancia activa de 10 ppm
 <p>(conocida)</p>	0
 <p>(conocida)</p>	0
	100

**POOR
QUALITY**

Ejemplos de preparación:

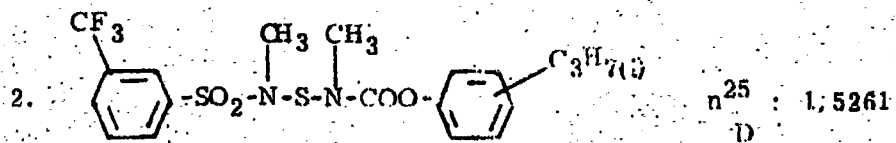


17,3 g (0,05 moles) de fluoruro

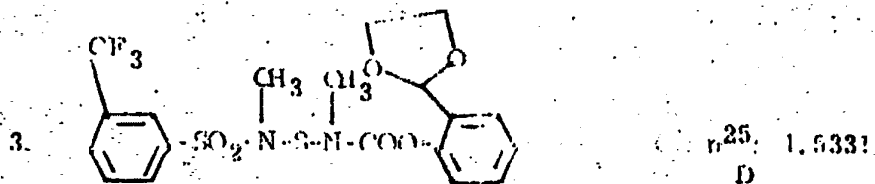
de ácido N-metil-(metilamida de ácido 3-trifluorometilbencenosulfónico-N-sulfenil)-carbámico y 5,3 g (0,05 moles) de α -metiltioacetaldoxima son suspendidos en 150 ml de tolueno absoluto. Bajo agitación a la temperatura ambiente se instilan 6 g de trietilamina. Se agita todavía durante 2 horas a 30 C. Luego se lava varias veces con agua fría, se seca la fase orgánica y se la concentra. Queda un residuo oleoso.

Rendimiento: 17 g $n_D^{25} = 1,5310$

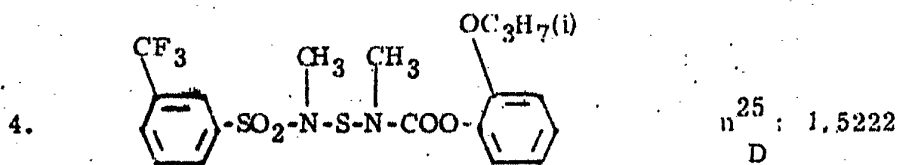
Análogamente se preparan:



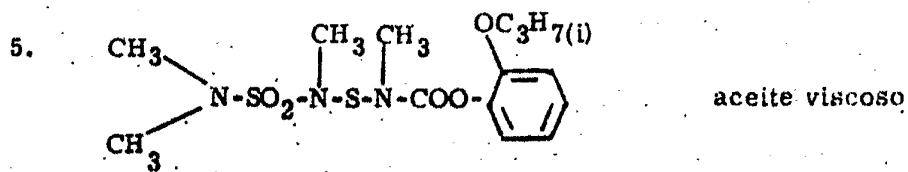
Mezcla de los compuestos meta- y para-sustituídos en la proporción de 60 : 40



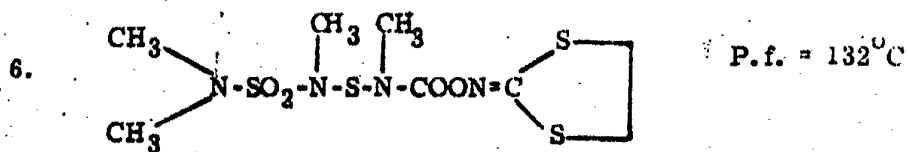
1



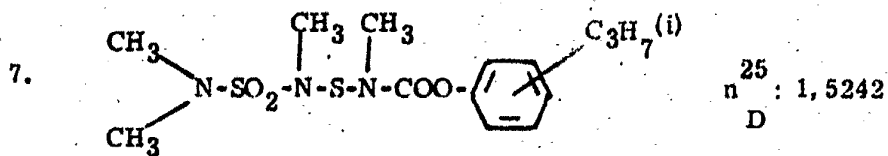
5



10



15



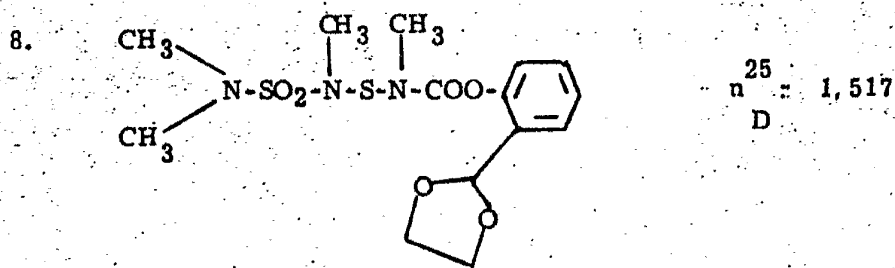
20

Mezcla de los compuestos meta- y para-sustituídos en la proporción de 60 : 40

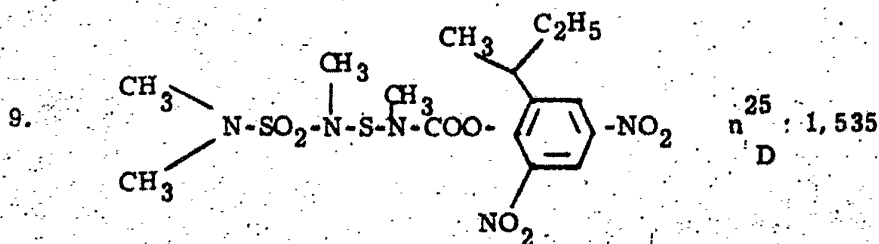
25

**POOR
QUALITY**

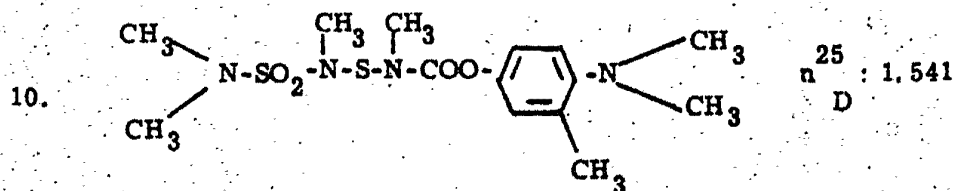
1



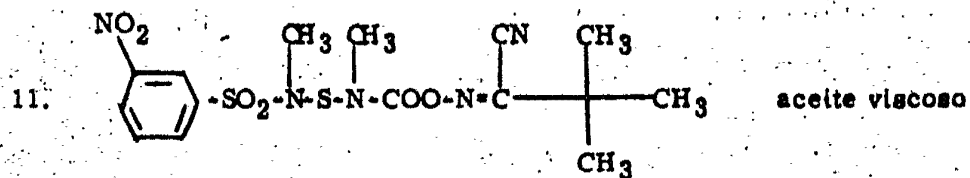
5



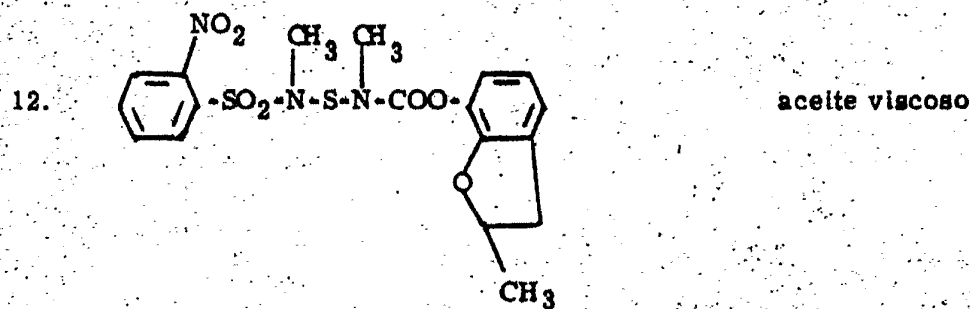
10



15

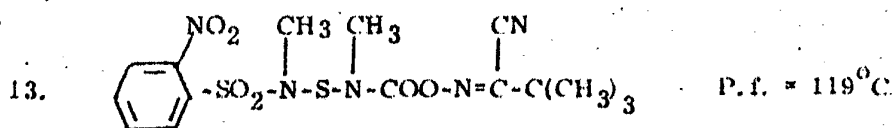


20

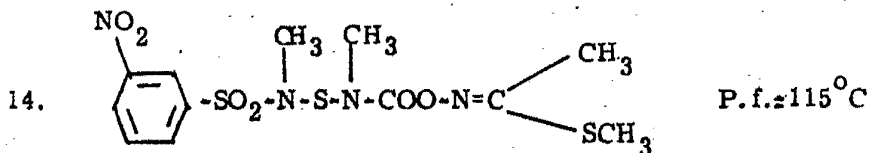


25

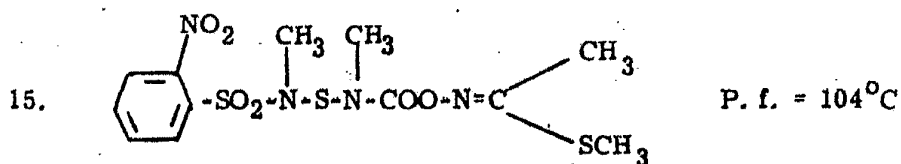
1



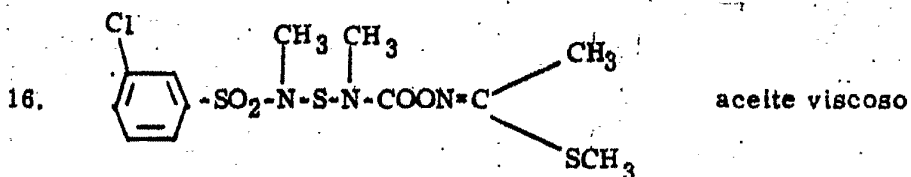
5



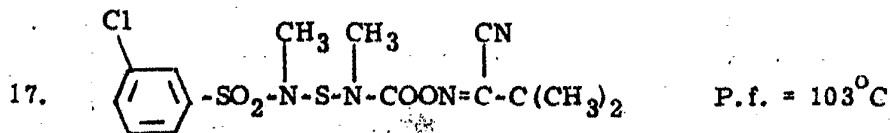
10



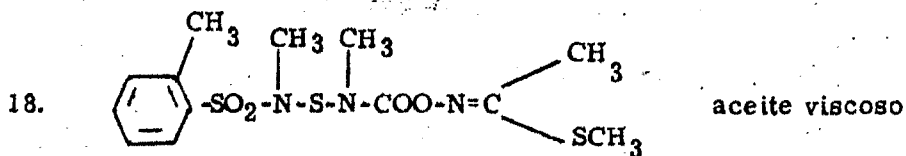
15



20



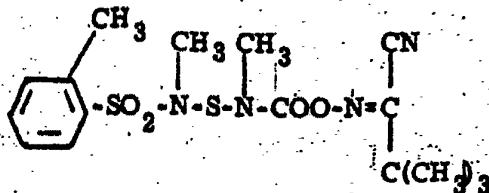
25



**POOR
QUALITY**

1

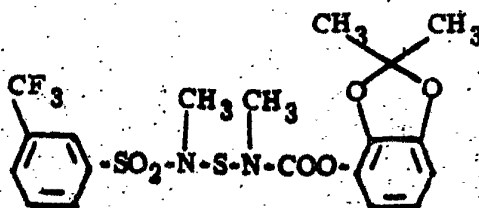
19.



20
n : 1,5362
D

5

20.



10

Con los siguientes ejemplos se explica el camino para la preparación de los fluoruros de ácido carbámico que sirven de compuestos de partida.

Preparación de disulfuro de bis-(metilamida de ácido 3-clorobencenosulfónico).

15

20,5 g (0,1 mol) de metilamida de ácido 3-clorobencenosulfónico son suspendidos en 100 ml de tetracloruro de carbono y mezclados con 11 g de trietilamino. Entonces bajo agitación a la temperatura ambiente se instilan lentamente 6,75 g (0,05 moles) de dicloruro disulfúrico, no debiendo la temperatura sobrepasar los 25°C. Se agita todavía durante 4 horas a la temperatura ambiente. Subsiguientemente se recoge por succión, se lava dos veces con NaOH fría diluida, se seca y se concentra. Se recristaliza el residuo en cloroformo y éter de petróleo.

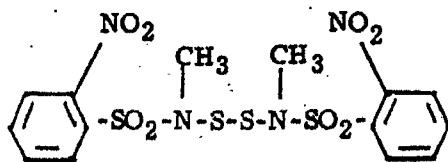
20

P. f. = 103°C. Rendimiento: 19 g.

Análogamente se preparan:

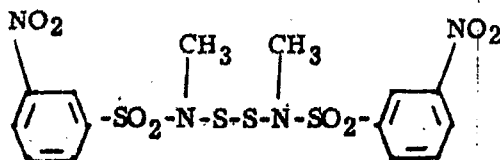
25

1



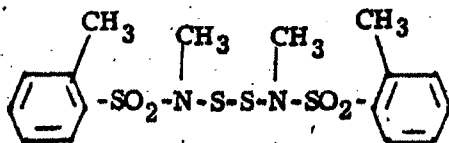
P.f. = 116°C

5



P.f. = 128°C

10



aceite

15

Preparación de cloruro de (metilamida de ácido 3-nitrobenzenosulfónico)-sulfeno.

20

Se suspenden 52,5 g (0,1 mol) de disulfuro de bis-(metilamida de ácido 3-nitrobenzenosulfónico) en 150 ml de tetracloruro de carbono absoluto. Entonces a 15-20°C se introduce cloro hasta que se haya formado una solución clara rosacea. Se agita todavía durante una hora a la temperatura ambiente. Después de la concentración queda un aceite viscoso que se digiere con éter.

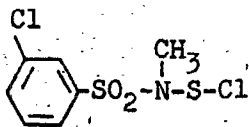
P.f. = 72°C. Rendimiento: 55 g

Análogamente se preparan:

25

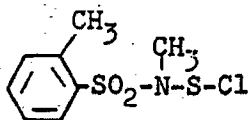
POOR
QUALITY

1

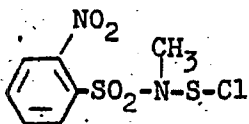


$n_D^{20} : 1,5900$

5



$n_D^{20} : 1,5825$



aceite viscoso

10

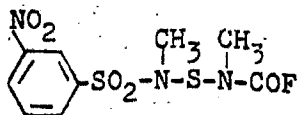
Preparación de fluoruro de ácido(2-nitrobenzenosulfónico-N'-metilamido-N-sulfenil)-N-metilcarbamido

15

Se disuelven 70,6 g (0,25 moles) de cloruro de (metilamido de ácido 2-nitrobenzenosulfónico)-sulfeno en 400 ml de tolueno absoluto, se hacen reaccionar con 19,2 g, (0,25 moles de fluoruro de ácido N-metilcarbamido bajo agitación y refrigerando se gotea lentamente 27 g de trietilamina. Se sigue agitando durante 2 horas a 40°C. Se filtra por succión y se evapora el agente de disolución. Se digiere con éter.

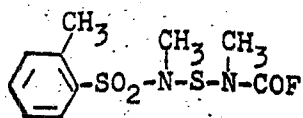
20

P.f. = 114°C. Rendimiento: 68 g

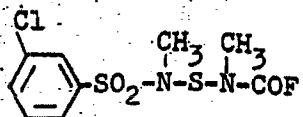


P.f. = 122°C

25



aceite viscoso



aceite viscoso

N O T A

1

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.

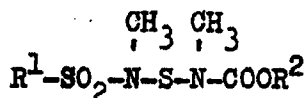
5

También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con el nº P 24 34 184.2 de 16 de julio de 1.974; 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, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR CARBAMATOS N-SULFENILADOS; caracterizándose por lo siguiente:

10

15

1.- Procedimiento para preparar carbamatos N-sulfenilados, de fórmula general I



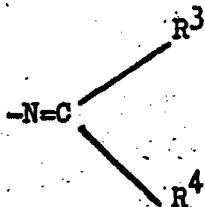
20

en la que R¹ es dialquilamino de bajo peso molecular con 1 a 4 átomos de carbono en la parte alquilo; fenilo sustituido en la posición orto o meta por halógeno o alquilo de bajo peso molecular con 1 a 4 átomos de carbono, así como fenilo sustituido en la posición orto, meta o para por NO₂, CF₃ ó CN y R² es fenilo, naftilo, benzodioxolano, indanilo, eventualmente sustituidos por alquilo,

25

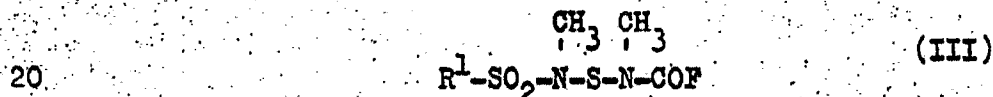
**POOR
QUALITY**

- 1 alquenoilo, alquinoilo, alcoxi, alquenoxi, alquinoxi, al-
quilmercapto, alquenoilmercapto, alquinoilmercapto, dial-
quilamino, trihalogenometilo, halógeno, nitro, ciano,
5 cicloalquilo, formamidino, dioxanilo, dioxolanilo, o
un radical de oxima de fórmula

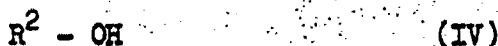


10

- en la cual R^3 y R^4 pueden ser iguales o diferentes y re-
presentan alquilo, alcoxi, alquiltio, ciano o alcoxicar-
bonilo, pudiendo los grupos alquilo en R^3 y R^4 estar tam-
bién interconectados, así como bajo la condición previa
15 de que R^1 significa fenilo sustituido por NO_2 , represen-
tan un radical dihidroxibenzofuranilo eventualmente sus-
tituido por alquilo; caracterizado porque fluoruros de
ácido carbámico de fórmula (III)



en la cual R^1 tiene el significado arriba definido, se
hacen reaccionar con compuestos de fórmula IV



25

en la cual R^2 tiene el significado arriba indicado,

1. eventualmente en presencia de un agente ligador de ácidos y de un diluyente, a temperaturas entre 0 y 100°C, preferiblemente entre 20 y 40°C.

5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como agente ligador de ácidos, se emplea preferiblemente una base orgánica terciaria, tal como trietilamina.

10 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como diluyente, se emplea preferiblemente un disolvente orgánico inerte.

4.- Procedimiento para preparar carbamatos N-sulfenilados, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15 Esta Memoria consta de 37 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

18 NOV. 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ AGUIRRE Y MUÑOZ
Firmado: L. Gorta Forastada

