



20 FENE 1979
Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES	11	NUMERO	472669	10	A 1
21	22	FECHA DE PRESENTACION	18 AGO. 1978		

PATENTE DE INVENCION

30	PRORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	P 27 37 606.3		20 de Agosto de 1977		República Federal Alemana

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C04C, D ; A01N		

24	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ARIL-N-ALQUILCARBAMATOS

71	SOLICITANTE (S)
	BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana

72	INVENTOR (ES)
	Prof. Dr. Hellmut Hoffmann Dr. Ingeborg Hammann Dr. Bernhard Homeyer Dr. Wilhelm Stendel

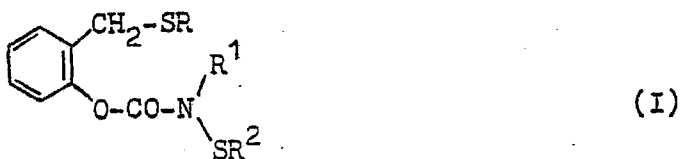
73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	GOMEZ-ACEBO

La presente invención se refiere a nuevos aril-N-alquil-carbamatos, a un procedimiento para su obtención y a su empleo como insecticidas.

Ya es conocido que los N-metil-fenilcarbamatos, por ejemplo, el 2-sec.butilfenil- ó bien 2-isopropoxifenil-N-metilcarbamato, muestran propiedades insecticidas (véanse la patente US 3 111 539 y las publicaciones alemanas DAS 1 159 929 y 1 166 180).

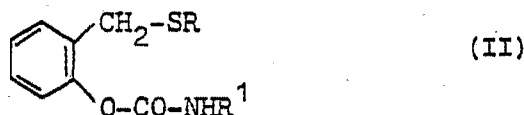
Se han sintetizado ahora los nuevos aril-N-alquil-carbamatos de fórmula



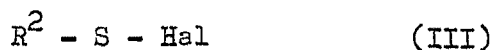
donde R y R¹ significan alquilo, igual o diferente y R² significa dialquilamino o un heterociclo nitrogenoso, pudiendo el heterociclo contener ulteriores heteroátomos.

Estos nuevos compuestos se caracterizan por fuertes propiedades insecticidas.

Además se ha descubierto que los aril-N-alquilcarbamatos de fórmula (I) se pueden obtener si aril-N-alquilcarbamatos de fórmula (II)



donde R y R¹ tienen el significado de arriba, se hacen reaccionar con haluros sulfenílicos de fórmula (III)

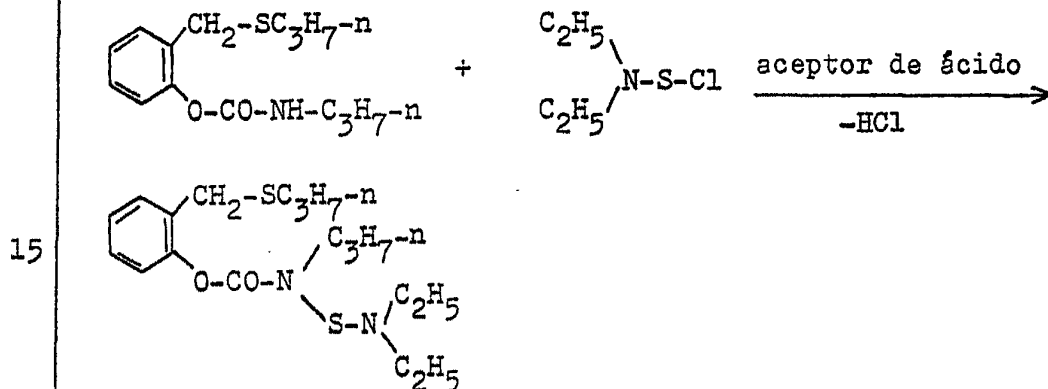


donde R^2 tiene el significado de arriba y Hal significa halógeno, preferentemente cloro, en caso dado en presencia de un aceptor de ácido y de un disolvente.

5 Sorprendentemente tienen los aril-N-alkil-carbamatos de la presente invención un efecto insecticida mejor que los carbamatos de constitución análoga y de igual clase de eficacia ya conocidos por la literatura. Las sustan-

10 cial según la presente invención representan, por lo tanto, un verdadero enriquecimiento de la técnica.

Empleando, por ejemplo, 2-n-propiltiometil-fenil-N-n-propilcarbamato y cloruro dietilaminosulfenílico como productos de partida se puede representar el desarrollo de la reacción mediante el siguiente esquema de fórmulas:



Los productos de partida a emplear están en general definidos por las fórmulas (II) y (III). Preferentemente significan aquí, sin embargo, R y R^1 alquilo igual o diferente, de cadena recta o ramificada, con 1 hasta 6, preferentemente 1 hasta 4 átomos de carbono y R^2 significa

20 dialquilamino con 1 hasta 4, preferentemente 1 hasta 3 átomos de carbono por resto alquilo, por un heterociclo nitrogenoso saturado, de hasta 7 miembros, preferentemente 5 ó 6 miembros,

que en caso dado puede estar interrumpido por oxígeno, azufre o un ulterior átomo de nitrógeno, preferentemente por oxígeno.

Los aril-N-alquil-carbamatos (II) a emplear como productos de partida son conocidos o se pueden obtener fácilmente según procedimientos conocidos (véase la publicación alemana DAS 1 254 617 y la patente belga 746 649). Como ejemplos de ellos sean mencionados en detalle:

2-metiltiometil-fenil-, 2-etiltiometil-fenil-, 2-n-propiltiometil-fenil- y 2-isopropiltiometil-fenil-, 2-n-butiltiometil-fenil-, 2-iso-butiltiometil-fenil- y 2-sec.butiltiometil-fenil-N-metil- ó bien -N-etil-, -N-n-propil-, -N-isopropil-, -N-n-butil-, -N-isobutil- y -N-sec.butil-carbamato.

Los haluros de sulfenilo (III) a emplear además como productos de partida son asimismo conocidos o se pueden obtener según procedimientos conocidos (veáanse las patentes belgas 817 515 y 817 517). Como ejemplos de ellos sean mencionados en detalle:

Cloruro de dimetilamino-, dietilamino-, di-n-propilamino-, di-isopropilamino-, pirrolidinil(1)-, piperidil(1)- y morfolinil(4)-sulfenilo.

El procedimiento para la obtención de los compuestos de la presente invención se efectúa preferentemente empleando simultaneamente disolventes o diluyentes adecuados. Como tales entran practicamente en consideración todos los disolventes orgánicos inertes. Entre estos se encuentran especialmente los hidrocarburos alifáticos y aromáticos, en caso dado clorados, tales como benceno, tolueno, xileno, bencina, cloruro metilénico, cloroformo, tetraclorocarbono, clorobenceno ó éteres, por ejemplo, dietil- y dibutiléter,

dioxano, además, las cetonas, por ejemplo, acetona, metiletil-, metilisopropil- y metilisobutilcetona, además, los nitrilos, tales como aceto- y propionitrilo ó piridina.

5 Como aceptores de ácido se pueden emplear todos los aceptores de ácido conocidos. Se han acreditado especialmente los carbonatos y alcoholatos alcalinos, tales como carbonato sódico y potásico, metilato o bien etilato sódico y potásico, además, las aminas alifáticas, aromáticas o heterocíclicas, por ejemplo, trietilamina, trimetilamina, di-
10 metilanilina, dimetilbencilamina y piridina.

La temperatura de reacción puede variar dentro de un amplio margen. Por lo general se trabaja entre 0 y 80°C, preferentemente entre 10 y 35°C.

15 La reacción se desarrolla por lo general a presión normal.

Para la realización del procedimiento se emplean los componentes de partida en la mayoría de los casos en una proporción equivalente. Un exceso de uno u otro de los componentes de reacción no aporta ventajas esenciales.

20 Los componentes de reacción se reúnen en la mayoría de los casos en uno de los disolventes arriba mencionados y en la mayoría de los casos se agita durante varias horas a temperatura ambiente para completar la reacción. Después se vierte la mezcla de reacción sobre una mezcla de hielo/ácido y el
25 aceite precipitado se recoge en un disolvente orgánico, por ejemplo, tolueno. La fase orgánica se elabora en la forma usual por lavado, secado y separación por destilación del disolvente.

30 Los nuevos compuestos se obtienen en forma de aceites que, en parte, no se pueden destilar sin que se

descompongan, pero que mediante una asi llamada "iniciación de destilación, es decir, mediante un largo calentamiento bajo presión mas reducida a temperaturas moderadamente elevadas se pueden liberar de las últimas partes volátiles y purificar de esta manera. Para su caracterización sirve el índice de refracción.

Las sustancias activas son adecuadas, con buena compatibilidad por las plantas y favorable toxicidad para los seres de sangre caliente, para combatir especialmente los insectos en la agricultura, en los bosques, en la protección de los productos almacenados y de materiales, asi como en el sector de la higiene. Son activos contra las especies de sensibilidad normal y resistentes, asi como contra todos o algunos de los estados de desarrollo.

Las pestes arriba mencionadas comprenden:

de la clase de los isópodos, por ejemplo, *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*;

de la clase de los diplópodos, por ejemplo, *Blaniulus guttulatus*;

de la clase de los quilópodos, por ejemplo, *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*;

de la clase de los sínfilos, por ejemplo, *Scutigera immaculata*;

de la clase de los tisánuros, por ejemplo, *Lepisma saccharina*;

de la clase de los colémbolos, por ejemplo, *Onychiurus armatus*;

de la clase de los ortópteros, por ejemplo, *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa spp.*, *Locusta mi-*

- gratoria migratorioides, Melanoplus differentialis, Schistocerca gregaria;
- de la clase de los dermapteros, por ejemplo, Forficula auricularia;
- 5 de la clase de los isópteros, por ejemplo, Reticulitermes spp.;
- de la clase de los anópluros, por ejemplo, Phylloxera vastatrix, Pemphigus spp., Pediculus humanus corporis, Haematopinus spp., Linognathus spp.;
- 10 de la clase de los malófagos, por ejemplo, Trichodectes spp., Demalinea spp.;
- de la clase de los tisanópteros, por ejemplo, Hercinothrips femoralis, Thrips tabaci;
- de la clase de los heterópteros, por ejemplo, Eurygaster
- 15 spp., Dysdercus intermedius, Piesma quadrata, Cimex lectularius, Rhodnius prolixus, Triatoma spp.,
- de la clase de los homópteros, por ejemplo, Aleurodes brassicae, Bemisia tabaci, Trialeurodes vaporariorum, Aphis gossypii, Brevicoryne brassicae, Cryotomyzus ribis, Doralis fabae,
- 20 Doralis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus arundinis, Macrosiphum avenae, Myzus spp., Phorodon humuli, Rhopalosiphum padi, Empoasca spp., Euscelis bilobatus, Nephotettix cincticeps, Lecanium corni, Saissetia oleae, Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aonidiella aurantii,
- 25 Aspidiotus hederae, Pseudococcus spp., Psylla spp.;
- de la clase de los lepidópteros, por ejemplo, Pectinophora gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimobius brumata, Lithocolletis blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella maculipennis, Malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoea, Lymantria spp., Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis citrella,
- 30

Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp., Earias insulana, He-
 liothis spp., Laphygma exigua, Mamestra brassicae, Panolis
 flammea, Prodenia litura, Spodoptera spp., Trichoplusia ni,
 5 Carposapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta
 nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Cacoecia
 podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana,
 Glysia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana;
 de la clase de los coleópteros, por ejemplo, Anobium punc-
 10 tatum, Rhizopertha dominica, Bruchidius obtectus, Acanthos-
 celides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Lep-
 tinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica
 spp., Psylloides chrysocephala, Epilachna varivestis, Atoma-
 ria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Si-
 tophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordi-
 15 dus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes
 spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp.,
 Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus holo-
 keucus, Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molit-
 tor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha,
 20 Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica;
 de la clase de los himenópteros, por ejemplo, Diprion spp.,
 Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa
 spp.;
 de la clase de los dípteros, por ejemplo, Aedes spp., Ano-
 25 pheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp.,
 Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chry-
 somyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobos-
 ca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus
 spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit,
 30 Phorbia spp., Pegomya hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus

oleae, *Tipula paludosa*;

de la clase de los sifonápteros, por ejemplo, *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus* spp.;

5 Las sustancias activas se pueden transformar en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, polvos pulverizables, suspensiones, polvos, medios de espolvoreo, espumas, pastas, polvos solubles, granulados, aerosoles, concentrados de suspensión-emulsión, polvos para las semillas, materiales naturales y sintéticos im-
10 pregnados con la sustancia activa, encapsulamientos finísimos en materiales polímeros y en masas de revestimiento para semillas, además, en las formulaciones con productos combustibles, tales como cartuchos, cajas y espirales fumigantes, así como formulaciones de nebulación de volumen ultrabajo
15 en frío y en caliente.

Estas formulaciones se preparan en forma conocida, por ejemplo, mediante mezcla de las sustancias activas con materiales de carga, esto es, con disolventes líquidos, gases licuificados bajo presión y/o excipientes sólidos, en caso dado empleando agentes tensioactivos, esto es, emulsionantes y/o dispersantes, y/o agentes espumantes. En
20 el caso de emplear agua como material de carga se pueden emplear, por ejemplo, también disolventes orgánicos como agentes disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos entran esencialmente en consideración: los aromatos, tales como xileno, tolueno, benceno o alquilnaftalenos, los aromatos clorados y los hidrocarburos alifáticos clorados, tales como los clorobencenos, cloroetilenos o cloruro metilénico, los hidrocarburo alifáticos, tales como ciclohexano, o las para-
25 finas, por ejemplo, las fracciones de petróleo crudo, los al-
30

coholes, tales como butanol o glicol, así como sus éteres y ésteres, las cetonas, tales como la acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, los disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y sulfóxido dimetílico, así como el agua; bajo agentes de carga o excipientes gaseosos licuificados se entienden aquellos líquidos que, a temperatura normal y bajo presión normal, son gaseosos, por ejemplo, gases de propulsión de aerosol, tales como hidrocarburos halogenados, así como butano, propano, nitrógeno y dióxido de carbono; como excipientes sólidos: los minerales naturales molturados, tales como caolinas, arcillas, talco, creta, cuarzo, atapulgita, montmorillonita o tierra de diatomeas, o minerales sintéticos molturados, tales como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos; como excipientes sólidos para granulados: minerales naturales rotos y fraccionados, tales como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita, dolomita, así como granulados sintéticos de harinas inorgánicas y orgánicas así como granulados de materiales orgánicos, tales como serrines, cáscaras de nuez de coco, panochas de maíz y tallos de tabaco; como agentes de emulsión y/o generadores de espuma: los emulsionantes no iónicos y aniónicos, tales como ésteres polioxietilénicos de ácido graso, éteres polioxietilénicos de alcohol graso, por ejemplo, alquilaril-poliglicol-éter, alquilsulfonatos, arilsulfonatos, así como los hidrolizados de albúmina; como agentes de dispersión:, por ejemplo, lignina, lixiviaciones sulfíticas y celulosa metílica.

En las formulaciones se pueden emplear adhesivos, tales como celulosa carboximetílica, polímeros naturales y sintéticos pulverulentos, granulados o en forma

de latex, tales como goma arábica, alcohol polivinílico, acetato de polivinilo.

5 Se pueden emplear colorantes, tales como pigmentos inorgánicos, por ejemplo, óxido de hierro, óxido de titanio, azul ferrocianúrico y colorantes orgánicos, tales como colorantes de alizarina, azo-metal-ftalocianúricos y nutrientes en huellas, tales como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y zinc.

10 Las formulaciones contienen por lo general entre un 0,1 y 95 % en peso de sustancia activa, preferentemente entre un 0,5 y 90 %.

15 La aplicación de las sustancias activas según la presente invención se efectúa en forma de sus formulaciones comerciales y/o de las formas de aplicación preparadas de estas formulaciones.

20 El contenido de sustancia activa de las formas de aplicación preparadas de las formulaciones comerciales puede variar dentro de un amplio margen. Las concentraciones de sustancia activa de las formas de aplicación pueden encontrarse desde un 0,0000001 hasta 100 % en peso de sustancia activa, preferentemente entre un 0,01 y 10 % en peso.

La aplicación se efectúa en una forma usual adaptada a las formas de aplicación.

25 Al ser empleadas contra las pestes de la higiene y de los alimentos se caracterizan las sustancias activas por un excelente efecto residual sobre madera y arcilla, así como su buena estabilidad alcalina sobre bases encaladas.

Ejemplo A

Ensayo con Myzus (Efecto por contacto)

Disolvente: 3 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter

5 Para la obtención de un preparado de sustancia activa adecuado se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente, se agrega la cantidad indicada de emulsionante y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

10 Con el preparado de sustancia activa su pulverizan hojas de repollo (*Brassica oleracea*) que están fuertemente infestadas por *Myzus persicae*.

15 En este ensayo muestran, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de obtención un efecto superior en comparación con el estado de la técnica:

1, 10, 6, 3, 12, 2, 8, 4, 7, 11, 5.

Ejemplo B

Ensayo de concentración límite/Efecto sistémico por la raíz

Insecto de ensayo: Larvas de *Phaedon cochleariae*

20 Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter

25 Para la obtención de un preparado de sustancia activa adecuado se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente, se agrega la cantidad indicada de emulsionante y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

El preparado de sustancia activa se mezcla íntimamente con la tierra. Aquí prácticamente no tiene in-

portancia la concentración de la sustancia activa en el preparado, lo decisivo es solo la cantidad en peso de sustancia activa por unidad en volumen de tierra, lo que se indica en ppm (=mg/l). La tierra tratada se llena en tiestos y estos se siembran con repollo (*Brassica oleracea*). La sustancia activa se recoge así de la tierra por las raíces y se transporta a las hojas.

Para la demostración del efecto sistémico por la raíz se infestan después de 7 días exclusivamente las hojas con los insectos de ensayo arriba mencionados. Después de otros 2 días se efectúa la evaluación contando o estimando los animales muertos. Del número de muertos se deriva el efecto sistémico por la raíz de la sustancia activa. Será de un 100 % si se han matado todos los animales y de un 0 % si siguen viviendo igual número de insectos de ensayo como en el control sin tratar.

En este ejemplo muestran, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de obtención un efecto superior en comparación con el actual estado de la técnica: 1, 2.

Ejemplo C

Ensayo con larvas de mosca parasitarias

Insecto de ensayo: *Lucila cuprina*

Emulsionante: 80 partes en peso de alquilarilpoliglicoléter

Para la obtención de un preparado de sustancia activa adecuado se mezclan 20 partes en peso de la sustancia activa correspondiente con la cantidad indicada de emulsionante y la mezcla así obtenida se diluye con agua

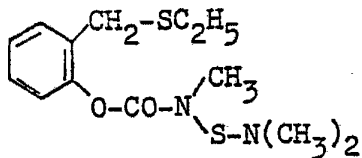
a la concentración deseada.

Unas 20 larvas de mosca (*Lucilia cuprina*) se introducen en un tubo de ensayo provisto de un tapón de algodón de tamaño correspondiente, que contiene unos 3 cc de una suspensión al 20 % de polvo de yema de huevo en agua. Sobre esta suspensión de yema de huevo se aplican 0,5 cc de preparado de sustancia activa. Después de 24 horas se determina el grado de muertes.

En este ensayo muestran, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de obtención un superior efecto en comparación con el actual estado de la técnica: 2, 3, 7, 8.

Ejemplos de obtención:

Ejemplo 1:

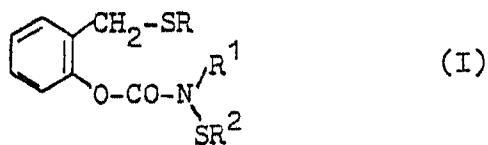


Una solución de 113 g (0,5 moles) de 2-etil-tiometilfenil-N-metil-carbamato en 300 cc de piridina se mezcla a temperatura ambiente y bajo exclusión de humedad con 57 g (0,51 moles) de cloruro dimetilaminosulfenilico y se agita durante 18 horas a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se vierte sobre una mezcla de hielo y 360 de ácido clorhídrico concentrado puro y el aceite que se precipita se recoge en tolueno. La fase orgánica se lava con agua, a continuación con una solución de bicarbonato y se seca sobre sulfato sódico. El tolueno se extrae en vacío en el evaporador rotativo y el resto que queda se destila en forma iniciada en alto vacío a una temperatura del baño de 50 - 60°C.

Se obtienen 90 g (60 % de la teoría) de 2-etiltiometil-fenil-N-dimetilaminosulfenil-N-metil-carbamato con el índice de refracción $n_D^{21,5} : 1,5605$.

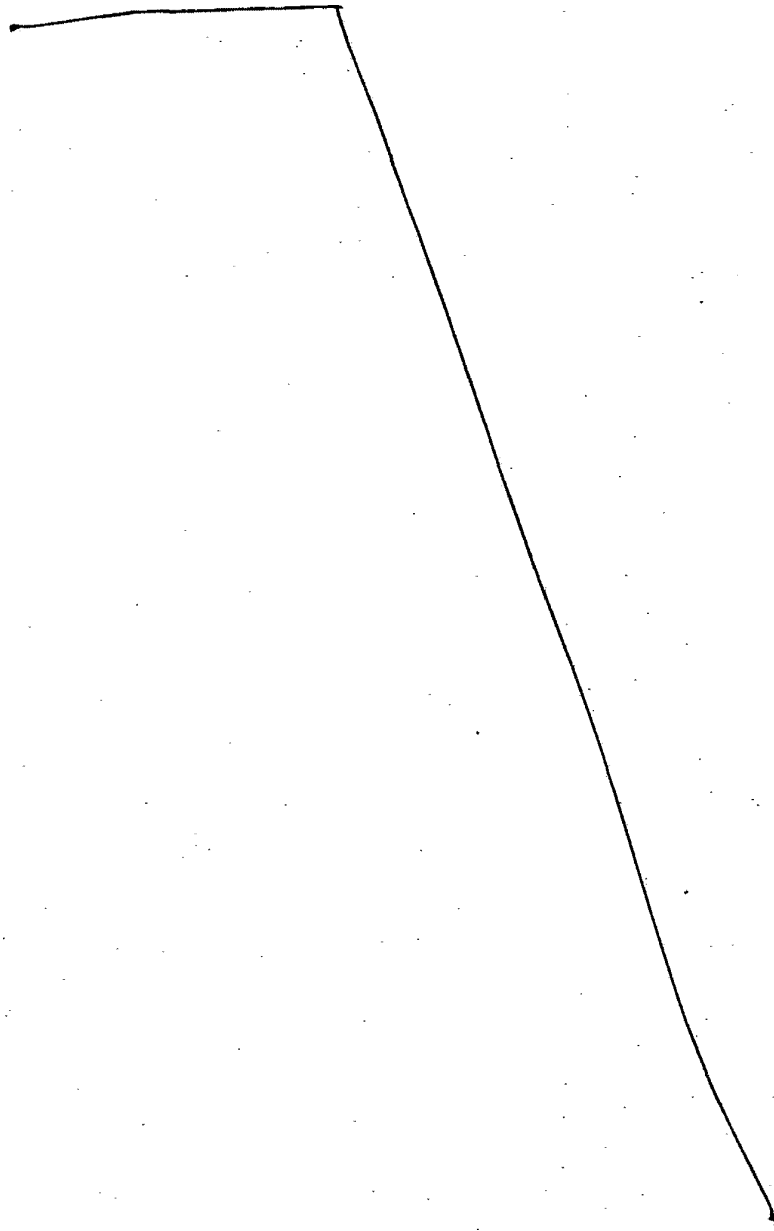
En forma análoga se pueden obtener los compuestos de fórmula

5



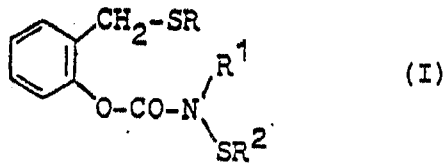
Ejemplo no	R	R ¹	R ²	Índice de refracción
2	C ₂ H ₅	CH ₃		$n_D^{22} : 1,5630$
3	CH ₃	CH ₃	N(CH ₃) ₂	$n_D^{21} : 1,5639$
4	n-C ₃ H ₇	CH ₃		$n_D^{21} : 1,5618$
5	iso-C ₃ H ₇	CH ₃		$n_D^{21} : 1,5592$
6	CH ₃	CH ₃		$n_D^{21} : 1,5733$
7	iso-C ₃ H ₇	CH ₃	N(CH ₃) ₂	$n_D^{21} : 1,5485$
8	n-C ₃ H ₇	CH ₃	N(CH ₃) ₂	$n_D^{21} : 1,5487$
9	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉		$n_D^{22} : 1,5448$
10	CH ₃	CH ₃		$n_D^{22} : 1,5754$
11	iso-C ₃ H ₇	CH ₃		$n_D^{22} : 1,5642$
12	C ₂ H ₅	CH ₃		$n_D^{22} : 1,5601$
13	n-C ₃ H ₇	CH ₃		$n_D^{22} : 1,5552$
14	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	N(CH ₃) ₂	$n_D^{26} : 1,5489$
15	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		$n_D^{26} : 1,5576$

5 Descrita suficientemente la naturaleza del
invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

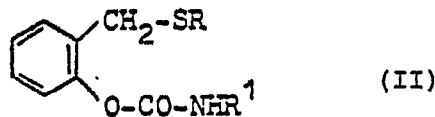


Reivindicaciones

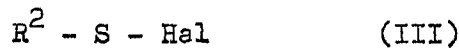
1. Procedimiento para la obtención de aril-N-alquil-carbamatos de fórmula (I)



5 donde R y R¹ significan alquilo iguales o diferentes y R² significa dialquilamino o un heterociclo nitrogenoso, pudiendo el heterociclo contener ulteriores heteroátomos, caracterizado porque aril-N-alquilcarbamatos de fórmula (II)



10 donde R y R¹ tienen los significados de arriba, se hacen reaccionar con haluros de sulfenilo de fórmula (III)



15 donde R² tiene el significado de arriba y Hal significa halógeno, preferentemente cloro, en caso dado en presencia de un aceptor de ácido y de un disolvente.

2. Procedimiento para la obtención de aril-N-alquilcarbamatos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20 Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara. 18 AGO. 1978

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
L. M. GOMEZ AGUILO Y POMBO

D. D. Firmado: J. Suarez Ojea