

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA  
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

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

19	ES	11	NUMERO	10	A1
		21			
		22	FECHA DE PUBLICACION		
			479477		
			10 ABR. 1978		

PATENTE DE INVENCIÓN

60 PRIORIDADES:		
61 NUMERO	62 FECHA	63 PAIS
P 28 16 474.1	15 de abril de 1.978	Rep. Federal Alemana.
64 FECHA DE PUBLICIDAD	65 CLASIFICACION INTERNACIONAL	66 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07D 317/52 // A01N 9/28	
67 TITULO DE LA INVENCIÓN		
Procedimiento para preparar derivados del dicitobenzodioxol.		
68 SOLICITANTE (ES)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
69 INVENTOR (ES)		
70 TITULAR (ES)		
71 REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO		

La invención se refiere a un procedimiento para preparar derivados de diclorobenzodioxol, útiles como agentes sinérgicos en composiciones insecticidas y acaricidas.

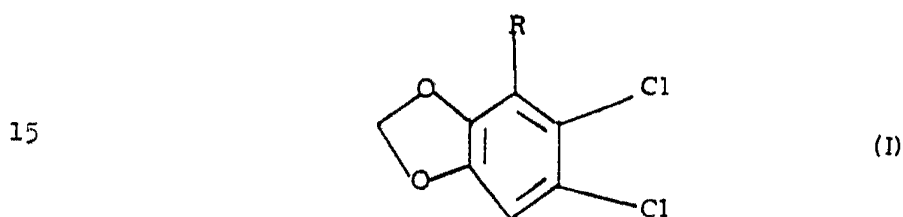
5 Ya se sabe que las siguientes sustancias activas o grupos de sustancias activas tienen propiedades plaguicidas, particularmente insecticidas y acaricidas.

- 10 A) Los carbamatos, tales como por ejemplo el N-metilcarbamato de 2-iono-propoxi-fenilo, el N-metil-carbamato de 3,4,5-trimetil-fenilo, el N-metil carbamato de 1-naftilo, el N-metil-carbamato de 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranilo, el N-metil-carbamato de 2-(1,3 -dioxolan(2)ilfenilo y el N-metil carbamato de 2,2-dimetil-1,3-benzodioxol(4)ilo;
- 15 B) Los ésteres de ácidos carboxílicos, tales como por ejemplo el crisantemato de 2,3,4,5-tetrahidroftalimido-metilo y el 2,2-dimetil-3-(2-metil-propenil)-ciclopropanocarboxilato de (5-bencil-3-furil)-metilo R<sub>c</sub>;
- 20 C) Los ésteres de ácidos fosfóricos, tales como por ejemplo el éster O,O-dimetil-O-(2,2-diclorovinil)-ico del ácido fosfórico, y
- D) los haloalcanos tales como por ejemplo el 1,1,1-tricloro 2,2-bis(4-metoxifenil)-etano y el 1,1,1-tricloro-2,2-bis-(4-clorofenil)-etano.

25 Además se conocen mezclas sinérgi-

de carbamatos por ejemplo, del N-metil carbamato de 2-iso-  
propoxi-fenilo, o de ésteres de ácidos fosfóricos, por ejemplo  
del éster O,O-dietyl-O-(2-iso-propil-4-metil pirimidin (6) il)  
ico del ácido tionofosfórico o de pi retroides naturales o sintéti-  
5 cos con éteres piperonflicos, tales como por ejemplo el  $\alpha$ -(2-2-  
butoxi -etoxi)-etoxi)-4,5-metilendioxi-2-propil-tolueno (véanse:  
Bull. Org. mond. Santé/Bull Wld Hlth Org. 1966, 35.691-708;  
Schrader, G: Die Entwicklmg nener insektizider Phosphorsaureéster  
1963, página 158. Sin embargo la eficacia de estas combiraciones  
10 sinérgicas de substancias activas no es satisfactoria hasta ahora sólo ha  
logrado cierta importancia práctica el  $\alpha$ -(2-(2-butoxi-etoxi)-etoxi)-  
4,5-metilendioxi-2-propil-tolueno.

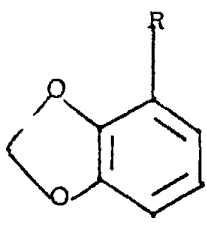
Ahora se ha encontrado los nuevos de-  
rivados del diclorobenzodioxol de fórmula (I)



en la cual

R representa alquilo, alquenilo, aralquilo, arilo, O-alquilo  
O-alquenilo, O-aralquilo u O-arilo,

Además se ha encontrado que los nue-  
20 vos derivados del diclorobenzodioxol de fórmula I, se obtienen ha-  
ciendo reaccionar derivados del benzodioxol de fórmula (Ia)



(I a)

en la cual

R tiene los significados arriba indicados, con cloruro de sulfurilo, eventualmente en presencia de un diluyente.

5

Además se ha encontrado que los nuevos derivados del diclorobenzodioxol de fórmula I, en combinación con

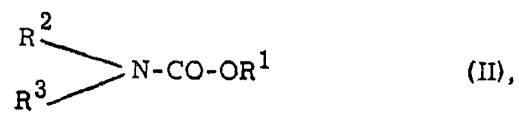
- A) carbamatos y/o
- 10 B) ésteres de ácidos carboxílicos incluyendo los piretroides naturales y los sintéticos, y /o
- C) ésteres de ácidos fosfóricos y/o
- D) haloalcanos,

presentan una acción insecticida y acaricida particularmente intensa.

15

La acción sinérgica de los compuestos de fórmula general I se revela preferentemente con

- A) carbamatos de fórmula general (II)



20 en la cual

- $R^1$  representa arilo, un heterociclo o un resto de oxima;
- $R^2$  hidrógeno o un resto alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, y
- $R^3$  alquilo, alquilcarbonilo de 1 a 6 átomos de carbono en el
- 5 resto alquilo (el cual eventualmente también puede estar substituido con hidroxilo o metililo), o un resto -S-Z, donde
- Z representa un resto alifático eventualmente substituido con halógeno de 1 a 4 átomos de carbono, particularmente  $CCl_3$  y  $CF_3$ , y un resto arilo, particularmente fenilo, eventualmente substituido preferiblemente con nitrilo, halógeno
- 10 (particularmente cloro), metilo, trihalometilo, trifluorometilmercapto o nitro, o representa metoxicarbonilo o el resto -W-SO<sub>2</sub>-N, donde
- W representa alquilo, haloalquilo o alquilamino, dialquilamino o un resto arilo eventualmente substituido, preferiblemente
- 15 con halógeno, trihalometilo, nitrilo, metilo o nitro.

Particularmente preferidos son los carbamatos de fórmula II en la cual,

- $R^1$  representa fenilo o naftilo eventualmente substituidos con alquilo, alqueno, alcoxi, alquilmercapto o alquiloalquilo, de 1 a 6 átomos de carbono en cada caso; dialquilamino, dialquenoamino de hasta 3 átomos de carbono en cada parte alquilo o alqueno; halógeno, particularmente cloro, dioxolano o el resto -N=CH-N(C<sub>1-4</sub>-alquilo)<sub>2</sub>.
- 20

Además se prefieren particularmente los carbamatos de fórmula II en la cual

25

R<sup>1</sup> representa 2,3-dihidrobencofuranilo, benzodioxol, benzo-  
tienilo, pirimidinilo o pirazolilo substituídos con grupos  
alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, particularmente metilo,  
o con grupos dialquilamino de 1 a 4 átomos de carbono por cada  
5 parte alquilo.

Además se prefieren particularmente  
los carbamatos de fórmula general II, en la cual R<sup>1</sup> representa un  
resto de fórmula (II a)



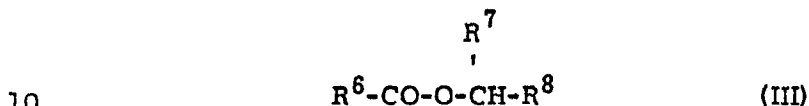
10 en la cual  
R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son iguales o diferentes y representan alquilo, ciclo-  
alquilo; alquenilo, alqui nilo, alcoxi, alquilmercapto,  
alcoxicarbonilo, carbonilamido, alquilmercaptoalquilo  
de hasta 5 átomos de carbono en cada caso nitrilo, arilo,  
15 particularmente fenilo; un resto heterocíclico eventualmente  
substituído, o alquilo substituído con un resto heterocíclico  
o R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> conjuntamente, un resto dioxolanilo o ditiolanilo  
eventualmente substituído con alquilo C<sub>1-4</sub>.

En particular pueden mencionarse los  
20 siguientes carbamatos de fórmula II; las N-metil carbamatos de 2-  
metilfenilo, 2-etilfenilo, 2-n-propilfenilo, 2-metoxifenilo, 2-etoxi-  
fenilo, 2-iso-propoxifenilo, 4-metilfenilo, 4-etilfenilo, 4-n-propil-  
fenilo, 4-metoxifenilo, 4-etoxifenilo, 4-n-propoxifenilo, 3,4,5-

5 trimetilfenilo, 1-naftilo, 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzo-  
furanilo, 2-(1,3-dioxolan(2)il-fenilo) y 2,2-dimetil-1,3-benzo-  
dioxol(4)ilo y los correspondientes N-metil-N-acetilcarbamatos,  
N-metil-N-trifluorometiltiocarbamatos, N-metil-N-dicloro-  
monofenometiltiocarbamatos y N-metil-N-dimetilaminotio =  
carbamatos.

Además, la acción sinérgica de los  
compuestos de fórmula general I se revela preferentemente con

B) los ésteres de ácidos carboxílicos de fórmula general III



en la cual

R<sup>6</sup> representa alquilo, aralquilo, axilo o cicloalquilo eventual-  
mente substitufdos;

15 R<sup>7</sup> representa hidrógeno, alquilo, haloalquilo, alquenilo,  
alquinilo, nitrilo, y

R<sup>8</sup> representa arilo o un heterociclo o, conjuntamente con R<sup>7</sup>,  
un anillo de ciclopentanona eventualmente substitufdo.

Son particularmente preferidos los  
ésteres de ácidos carboxílicos en los cuales R<sup>6</sup> representa alquilo  
20 de 1 a 6 átomos de carbono eventualmente substitufdo con fenilo  
que puede a su vez estar substitufdo con halógeno; ciclopropilo  
eventualmente substitufdo con alquilo, alquenilo, haloalquilo o halo-  
alquenilo de hasta 6 átomos de carbono en cada caso o fenilo even-  
tualmente substitufdo con halógeno. Se prefieren aquellos ésteres  
25 de ácidos carboxílicos para los cuales R<sup>7</sup> representa hidrógeno,

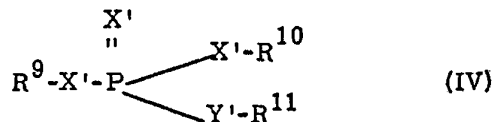
alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, haloalquilo de 1 a 4 átomos de carbono y hasta 4 átomos de halógeno, nitrilo o etinilo.

Además se prefieren particularmente los ésteres de ácidos carboxílicos para los cuales R<sup>8</sup> representa fenilo eventualmente sustituido con alquilo C<sub>1-4</sub>, halógeno (particularmente fluor o cloro) fenoxi eventualmente sustituido a su vez con halógeno o metilo, o bencilo eventualmente sustituido a su vez; furanilo, tetrahydroftalimido, benzodioxol eventualmente sustituidos con halógeno (particularmente cloro), alquilo, alqueno de hasta 4 átomos de carbono o bencilo, y, además, ciclopentona, eventualmente sustituido con alquilo C<sub>1-4</sub>, furfurilo, alqueno C<sub>2-5</sub>.

Pueden mencionarse en particular el éster (1-(3,4-diclorofenil)-2,2,2-tricloroetílico del ácido acético, el crisantemato de 2,3,4,5-tetrahydro ftalimidometilo y el 2,2-dimetil-3-(2-metil-propenil)-ciclopropano carboxilato de (5-bencil-3-furil)-metilo. Además se prefieren especialmente los piretroides de origen natural.

La acción sinérgica de los compuestos de fórmula general I se revela preferentemente también con

C) los ésteres de ácidos fosfóricos de fórmula general IV



en la cual las,

X' independientemente una de las otras, representan oxígeno y azufre;

Y' representa oxígeno, azufre, -NH- o una ligadura directa entre el átomo de P central y R<sup>11</sup>;

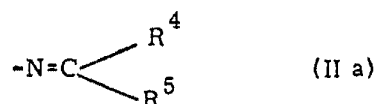
R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> son iguales o diferentes y representan alquilo o arilo, y

R<sup>11</sup> representa alquilo, arilo, heteroarilo- aralquilo, alquenilo, dioxanilo o un resto de oxima o el mismo resto al cual está ligado.

Se prefieren particularmente los ésteres de ácidos fosfóricos para los cuales

R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> son iguales o diferentes y representan alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o fenilo, y

R<sup>11</sup> representa alquilo de 1 a 4 átomos de carbono eventualmente sustituido con halógeno, hidroxilo, nitrilo, fenilo (eventualmente sustituido con halógeno), carbonilamido, sulfonilalquilo, sulfoxialquilo, carbonilalquilo, alcoxi, alquilmercapto, alcoxicarbonilo; alquenilo de hasta 4 átomos de carbono eventualmente sustituido con halógeno, fenilo (eventualmente sustituido con halógeno) o alcoxi carbonilo, o bien representa el resto de oxima de fórmula general



en la cual

R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> tienen los significados arriba indicados pero particularmente ciano o fenilo; además  
R<sup>11</sup> representa dioxanilo que está substituido por el mismo resto al cual está ligado R<sup>11</sup>; R<sup>11</sup> representa el mismo resto al cual está ligado; R<sup>11</sup> representa fenilo eventualmente substituido con metilo, nitro, nitrilo, halógeno, metiltio; R<sup>11</sup> también representa, en forma particularmente preferida, hidrocarburos heteroaromáticos tales como la piridina, la quinolina, la quinoxalina, la pirimidina, la diazinona, o la benzo-1, 2, 4-triazina, eventualmente substituidos con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o halógeno.

En particular pueden mencionarse:

los ésteres O,O-dimetil- u O,O-dietil-O-(2, 2-dicloro-6 -2, 2-dibromovinil)icos del ácido fosfórico, el éster O,O-dietil-O-(4-nitro-fenil)ico del ácido tionofosfórico, el éster O,O-dimetil-O-(3-metil-4-metiltio-fenil)ico del ácido tionofosfórico, el éster O,O-dimetil-O-(3-metil-4-nitro-fenil)ico del ácido tionofosfórico, el éster O-etil-S-n-propil-O-(2,4-diclorofenil)-ico del ácido tionofosfórico, el éster O-etil-S-n-propil-O-(metiltio-fenil)ico del ácido tionofosfórico, el éster O,O-dimetil-S-(4-oxo-1, 2, 3-benzotriazin(3)il-metil)ico del ácido tionotiofosfórico, el éster O-metil-O-(2-iso-propil-6-metoxi-pirimidin(4)il)ico del ácido metanotiono-fosfónico, el éster O,O-dietil-O-(2-iso-propil-6-pirimidin(4)il)ico del ácido tionofosfórico,

el éster O, O-dietil-O-(3-cloro-4-metil-cumarin(7)il)ico del ácido tionofosfórico,

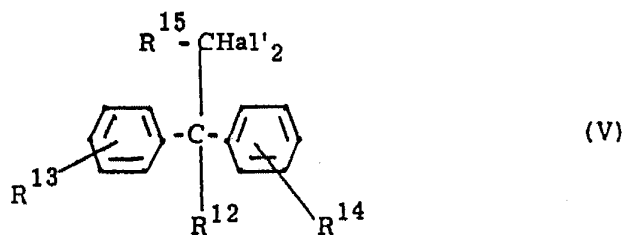
el éster O, O-dimetílico del ácido, 2, 2, 2-tricloro-1-hidroxi - etanofosfónico,

5 el éster O, O-dimetil-S-(metilcarbamoilmetílico del ácido tionofosfórico.

Además la acción sinérgica de los compuestos de fórmula general I se revela preferentemente con

D) haloalcanos de fórmula

10



en la cual

Hal' representa cloro o bromo;

R<sup>12</sup> hidrógeno o hidroxilo;

R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> iguales o diferentes, representan halógeno, alquilo  
15 o alcoxi, y

R<sup>15</sup> hidrógeno o halógeno.

Son particularmente preferidos los

haloalcanos en los cuales

R<sup>12</sup> significa hidrógeno o hidroxilo;

20 R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> representan halógenos iguales, alquilo o alcoxi de  
1 a 4 átomos de carbono por resto alquilo o alcoxi, y

R<sup>15</sup> significa halógeno.

Pueden mencionarse en particular:

el 1, 1, 1-tricloro-2, 2-bis-(4-clorofenil)-etano,

el 1, 1, 1-tricloro-2, 2-bis-(4-metoxifenil)-etano,

5 el 1, 1, 1-tricloro-2-hidroxi-2, 2-bis-(4-cloro fenil)-etano y

el 1, 1-dicloro-2, 2-bis-(4-etilfenil)-etano.

Sorprendentemente, el efecto insecticida y/o acaricida de las combinaciones de sustancias activas según el invento es considerablemente superior al efecto de los compuestos aislados y a la suma de los efectos de los componentes tomados individualmente y además considerablemente superior al efecto de la combinación de sustancias activas ya conocida preparada con N-metil-carbamato de 2-isopropoxifenilo y butóxido de piperonilo. Además, los derivados del benzodioxol que pueden emplearse según la invención presentan una excelente acción sinérgica, no solamente con una sola clase de sustancias activas, sino también con sustancias activas de los más diversos grupos de compuestos químicos.

10

15

Por consiguiente, los derivados del benzodioxol según la invención y las mezclas sinérgicas que los contienen, representan un valioso aporte a la técnica.

20

Los agentes sinergizantes a emplear para la combinación según el invento, están definidos en forma general por la fórmula I. Sin embargo en ella

R representa preferentemente alquilo de cadena recta o ramificada, de 1 a 6 particularmente de 1, a 4 átomos de car-

25

bono por resto alquilo, alquenilo de cadena recta lineal  
o ramificada de 2, a 6, particularmente de 2 a 4 átomos  
de carbono por resto alquenilo, bencilo y fenilo  
O-alquilo de cadena recta o ramificada, de 1 a 6 particular-  
5 mente de 1 a 4 átomos de carbono por resto alquilo;  
O-alquenilo de cadena recta o ramificada, de 2 a 6, par-  
ticularmente de 2 a 4 átomos de carbono por cada resto  
alquenilo; benciloxi y fenoxi.

En particular pueden mencionarse como  
10 ejemplos:  
3-metil-, 3-etil-, 3-m-propil-, 3-iso-propil-, 3-n-butil-,  
3-iso-butil-, 3-sec-butil-, 3-ter-butil-, 3-propen(2)il, 3-(2-  
metil-propen(2)il)-, 3-buten(2)il, 3-bencil-, y 3-fenil-4,5-dicloro-  
1,2-metilendioxobenceno, y 3-metoxi-, 3-etoxi-, 3-n-propoxi-,  
15 3-iso-propoxi-, 3-n-butoxi-, 3-iso-butoxi-, 3-sec-butoxi-,  
3-ter-butoxi-, 3-propen(2)oxi-, 3-(2-metil-propen(2)oxi)-,  
3-buten(2)-oxi-, 3-benciloxi- y 3-fenoxi-4,5-dicloro-1,2-metilen-  
dioxibenceno .

Los benzodioxoles de fórmula Ia a em-  
20 plear como sustancias de partida para la preparación de los produc-  
tos según la invención, son conocidos en parte.

Pueden prepararse en forma conocida,  
por reacción de derivados de la pirocatequina, conocidos en parte  
de fórmula (I b)





tra todos o determinados estados de su desarrollo. Entre los  
parásitos arriba mencionados se encuentran:

en el orden de los isópodos, por ejemplo *Oniscus asellus*, *Arma-  
dillidium vulgare*, *Porcellio scaber*,

5 en el orden de los diplópodos, por ejemplo *Blaniulus gutulatus*,  
en el orden de los quilópodos, por ejemplo *Geophilus carpophagus*,  
*Scutigera spec*,

en el orden de los sínfilos, por ejemplo *Scutigera inmaculata*,

en el orden de los tisanuros, por ejemplo *Lepisma saccharina*,

10 en el orden de los colémbolos, por ejemplo *Onychiuros armatus*,

en el orden de los ortópteros, por ejemplo *Blatta orientalis*,

*Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*,

*Acheta domesticus*, *Gryllotalpa spp.*, *Locusta migratoria migratorioides*,

*Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*,

15 en el orden de los dermápteros, por ejemplo *Forficula auricula-  
ria*,

en el orden de los isópteros, por ejemplo *Reticulitermes spp.*,

en el orden de los anopluros, por ejemplo *Phylloxera vastatrix*,

*Pemphigus spp.*, *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus spp.*,

20 *Linognathus spp.*

en el orden de los malófagos, por ejemplo *Trichodectes spp.*,

*Damalinea spp.*,

en el orden de los tisanópteros, por ejemplo *Hercinothrips femo-*

*ralis*, *Thrips tabaci*,

25 en el orden de los heterópteros, por ejemplo *Eurygaster spp.*,

- Dysdercus intermedius, Piesma quadrata, Cimex lectularius,  
Rhodnius prolixus, Triatoma spp.  
en el orden de los homópteros, por ejemplo Aleurodes brassicae,  
Bemisia tabaci, Trialeurodes vaporariorum, Aphis gossypii,  
5 Brevicoryne brassicae, Gryptomyzus ribis, Doralis fabae,  
Doralis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus arundinis,  
Macrosiphum avenae, Myzus spp., Phorodon humuli, Rhopalosiphum  
padi, Empoasca spp., Euscelis bilobatus, Nephrotettix cincticeps,  
Lecanium corni, Saissetia oleae, Laodephax striatellus, Nila-  
10 parvata lugens, Aonidiella aurantii, Aspidiotus hederiae, Pseudococcus  
spp., Psylla spp.,  
en el orden de los lepidópteros, por ejemplo Pectinophora  
gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimatobia brumata, Lithocolletis  
blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella maculipennis, Malaco-  
15 soma neustria, Euproctis chrysorrhoea, Lymantria spp., Buscu-  
latrix thurberiella, Phyllocnistis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp.,  
Feltia spp., Earias insulana, Heliothis spp., Laphygma exigua,  
Mamestra brassicae, Panolis flammea, Prodenia litura, Spodoptera  
spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo  
20 spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella,  
Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana,  
Clysia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana.  
en el orden de los coleópteros, por ejemplo Anobium punctatum,  
Rhizopertha dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtec-  
25 tus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata,

- Pahedon choleariae, Diabrotica spp , Psylliodes Chrysocephala,  
Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis,  
Anthonomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus,  
Cosmopolites sordidus, Ceuthorrynchus assimilis, Hypero  
5 postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp,  
Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp.,  
Niptus hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio  
molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha,  
Amphimallo solstitialis, Costelytra zealandica.  
10 en el orden de los himenópteros, por ejemplo Diprion spp.,  
Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.,  
en el orden de los dípteros, por ejemplo Aedes spp., Anopheles spp.,  
Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp.,  
Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp.,  
15 Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp.,  
Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp.,  
Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbía spp., Pegomyia  
Hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa.

- Estas combinaciones de sustancias  
20 activas pueden llevarse a las formulaciones usuales, tales como  
soluciones, emulsiones, polvos rociables, suspensiones, polvos,  
preparados para espolvoreo, espumas, pastas, polvos solubles,  
granulados, aerosoles, concentrados para suspensiones y emul-  
siones, polvos desinfectantes de semillas, sustancias naturales  
25 y sintéticas impregnadas en las sustancias activas, micro =

encapsulaciones en sustancias polímeras y masas de envoltura para semillas, además formulaciones para combustión, tales como cartuchos, tarros y espirales de para fumigación y similares y formulaciones para nebulizaciones en frío y en caliente, de volumen  
5 ultrabajo.

Estas formulaciones se preparan en forma conocida, por ejemplo mezclando las sustancias activas con diluyentes, vale decir, disolventes líquidos, gases licuados a presión y/o vehículos sólidos, eventualmente empleando agentes tensio-  
10 activos, vale decir, emulsionantes y/o dispersantes y/o espumantes. En caso de utilizarse agua como diluyente, también pueden emplearse, por ejemplo, disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Entre los disolventes líquidos se cuentan principalmente los hidrocarburos aromáticos tales como el xileno, el tolueno o los alquil-  
15 naftalenos, los hidrocarburos aromáticos o alifáticos clorados tales como el clorobenceno, los cloroetilenos y el cloruro de metileno, los hidrocarburos alifáticos tales como el ciclohexano o las parafinas, por ejemplo las fracciones de petróleo, los alcoholes tales como el butanol y el glicol, sus éteres y ésteres, las cetonas tales como la acetona, la metiletilcetona, la metilisobutilcetona y la ciclo-  
20 hexanona, los disolventes muy polares, tales como la dimetilformamida y el dimetilsulfóxido, y el agua. Se entienden por diluyentes o vehículos gaseosas licuados, aquellos líquidos, gaseosos a temperatura y presión normales, como los gases impelentes de aerosoles,  
25 por ejemplo los hidrocarburos halogenados, el butano, el propano, el

nitrógeno, y el dióxido de carbono.

Entre los vehículos sólidos se cuentan por ejemplo, las harinas de minerales naturales tales como los cao-  
lines, las arcillas, el talco, la creta, el cuarzo, la atapulguita, la  
5 montmorillonita y la tierra de diatomeas, y las harinas de minera-  
les sintéticos como la sílice muy dispersa, la alúmina y los sílica-  
tos. Entre los vehículos sólidos para granulados pueden considerarse  
por ejemplo, las piedras naturales quebradas y fraccionadas, tales  
como la calcita, el mármol, la piedra pómez, la sepiolita, la dolo-  
10 mita, los granulados sintéticos de harinas inorgánicas y orgánicas  
y los granulados de material orgánico, tales como el aserrín, las  
cáscaras de coco, las mazorcas, los tallos de tabaco. Entre los  
emulsionantes y/o espumantes se cuenta por ejemplo, los emulgen-  
tes no iónicos y aniónicos tales como los ésteres polioxietilénicos de  
15 ácidos grasos, los éteres de polioxietileno y alcoholes grasos, como  
el alquilarilpoliglicólico-éter, los alquilsulfonatos, los alquilsulfatos,  
los arilsulfonatos y los hidrolizados de proteínas. Entre los disper-  
santes pueden considerarse, por ejemplo las lefjas residuales de lig-  
nina-sulfito y la metilcelulosa.

20 En las formulaciones pueden emplear-  
se adherentes tales como la carboximetilcelulosa, polímeros natu-  
rales y sintéticos pulverulentos, granulares o en forma de látices  
tales como la goma arábiga, el alcohol polivinílico y el acetato  
de polivinilo.

25 Pueden emplearse colorantes tales como

los pigmentos inorgánicos, por ejemplo el óxido de hierro, el  
óxido de titanio y el azul de ferrocianuro y colorantes orgánicos  
tales como lo de la alizarina y los de azol-fatalocianina metálica.  
También micronutrientes, tales como las sales de hierro, manga-  
5 neso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y zinc.

Las formulaciones contienen en gene-  
ral entre 0,1 y 95% preferiblemente entre 0,5 y 90% en peso de  
combinación de sustancia activa.

Las combinaciones de sustancias  
10 activas según el invento se utilizan en forma de sus formulaciones  
comerciales y/o en formas de aplicación preparadas a partir de  
éstas.

El contenido en sustancias activas de las  
formas de aplicación preparadas a partir de las formulaciones co-  
15 mercials puede variar dentro de márgenes amplios. La concentra-  
ción de sustancia activa de las formas de aplicación puede estar en-  
tre 0,000001 y 95%, preferiblemente entre 0,01 y 10% en peso de  
sustancia activa.

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

Cuando las combinaciones de substan-  
cias activas se emplean contra parásitos anthigiénicos y contra pa-  
rásitos de las provisiones se distinguen por su efecto residual sobre-  
saliente, sobre madera y arcilla, y, sobre bases encaladas por su  
25 buena estabilidad frente a los álcalis.

Ejemplo A

Ensayo de tiempo letal TL<sub>100</sub>

Animales en ensayo: Musca doméstica, variedad Weymanns  
(resistente a los ésteres de ácidos fosfóricos).

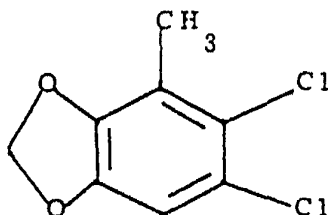
5 Disolvente: acetona.

Se preparan soluciones de las sustancias activas, de los sinergizantes y de las mezclas de sustancia activa y sinergizante, poniéndose con pipeta 2,5 ml de cada una sobre discos de papel de filtro de 9,5 cm de diámetro colocados en sendas cajas de Petri. El papel de filtro absorbe las soluciones. Las cajas de Petri se dejan abiertas hasta que se haya evaporado totalmente el disolvente. Subsiguientemente se introducen 25 animales a ensayar en las cajas de Petri y luego se cubre con una tapa de vidrio. Se observa el estado de los animales en ensayo continuamente durante hasta 6 horas. Se determina el tiempo necesario para que quede abatido (knock down), el 100% de las moscas. Si el tiempo letal TL<sub>100</sub> no se alcanza al cabo de 6 horas, se determina el porcentaje de animales abatidos en ese lapso.

En este ensayo, los siguientes compuestos por ejemplo los de los ejemplos de preparación Nos. 1, 2, 3, 4, 5, presentan una acción superior a la de los compuestos del estado de la técnica.

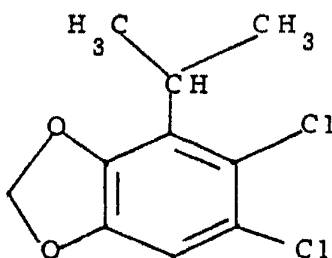
### Ejemplos de preparación

#### Ejemplo 1:



21,8 g (0,16 mol) de 3-metil-1, 2-  
5 metilendioxibenceno y 45,7 g (0,384 mol) de cloruro de sulfurilo  
se hierven a reflujo en 200 ml de cloruro de metileno durante 2 horas con  
agitación, Luego la solución se enfría y se lava sucesivamente con  
agua y con una solución de carbonato de sodio e hidrógeno. La fase  
orgánica se seca, el disolvente se destila y el residuo se hace cris-  
10 talizar por frotamiento con éter / éter de petróleo (2:1).  
Rendimiento: 21 g (64% del teórico). Punto de fusión: 102°C.

#### Ejemplo 2:



32,8 g (0,2 mol) de 3-iso-propil-  
15 1,2-metilendioxibenceno y 37 g (0,48 mol) de cloruro de sulfurilo  
se hierven a reflujo en 250 ml de cloruro de metileno durante 2  
horas, con agitación. Después de enfriar, la solución se lava  
con agua hasta reacción neutra y se seca. El disolvente se eli-  
mina y el producto crudo remanente se purifica por destilación

en vacío.

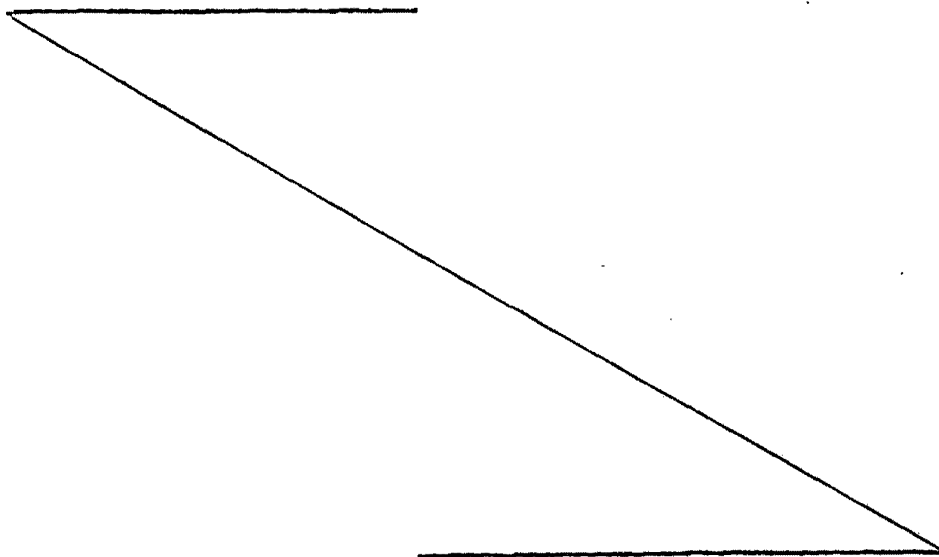
Rendimiento: 39,6 g (85% del teórico).

Punto de ebullición: 138°C/5 mmHg. En forma análoga a los ejemplos 1 ó 2 pueden prepararse los siguientes compuestos

5	Ejemplo No.	R	rendimiento (% del teórico)	índice de refracción ( $n_D^{20}$ ) ó P.fus. (°C)
	3	iso-butilo	92	1,5438
	4	metoxi	64	80
	5	etoxi	47	74

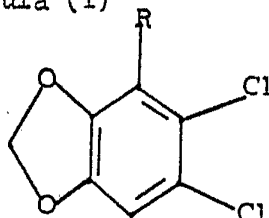
10

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.



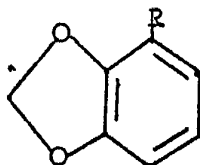
REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar derivados del diclorobenzodioxol, de fórmula (I)



(I)

5 en la cual R representa alquilo, alqueniilo, aralquilo, arilo, O-alquilo, O-alqueniilo, O-aralquilo u O-arilo; caracterizado porque se hacen reaccionar derivados del benzodioxol de fórmula (Ia)



(Ia)

10 en la cual R tiene los significados arriba indicados, con cloruro de sulfurilo, eventualmente en presencia de un diluyente, a temperaturas entre 0 y 100°C, con preferencia entre 20 y 80°C.

2.- Procedimiento para preparar derivados del diclorobenzodioxol, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15 Esta Memoria consta de 24 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

18 ABR. 1978

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT  
J. M. GOMEZ ACEBO Y POMBO  
p.p. Firmador: Alejandro Calle López