

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

ES	11	NUMERO	19	A1
	21	484102		
	22	FECHA DE PRESENTACION		
		31 SET. 1979		

(RAN 6101/86-001)

PATENTE DE INVENCION

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

25	PRIVILEGIOS:	28	FECHA	29	PAIS
	30	NUMERO			
		2929/78	17 Marzo 1978		Suiza

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	63	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C07C 125/06 // A01N 9/20		nº 478.637 de fecha 16 de Marzo 1979.

64	TITULO DE LA INVENCION
	"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DERIVADOS DE ACIDO CARBAMICO"

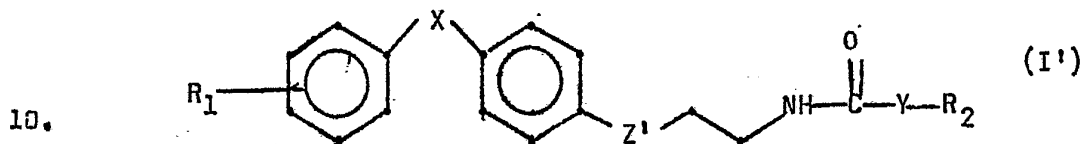
71	SOLICITANTE (S)
	F. HOFFMANN-LA ROCHE & CIE., S.A.
	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	BASILEA (Suiza)
72	INVENTOR (ES)
	Ulf Fischer, Fernand Schneider y René Zurflüh.
73	TITULAR (ES)
	F. HOFFMANN-LA ROCHE & CIE., S.A.
74	REPRESENTANTE
	D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

POOR QUALITY

### MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a un procedimiento para la preparación de derivados de ácido carbámico.

5. Los derivados de ácido carbámico producidos por el procedimiento del presente e invento son compuestos de la fórmula general

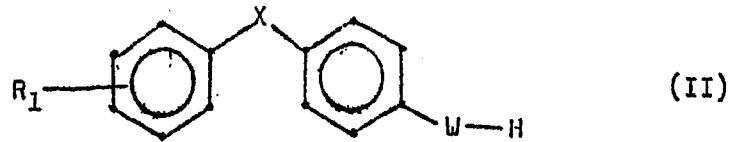


en donde

15.  $R_1$  representa un átomo de hidrógeno, fluor o cloro, un grupo de alquilo conteniendo 1 a 6 átomos de carbono o un grupo de trifluorometilo, hidroxilo o metoxilo,
- $X$  representa un átomo de oxígeno, un grupo carbonílico, un grupo metilónico, un átomo de azufre o un grupo de sulfonilo,
20.  $Z'$  representa un átomo de oxígeno, o un átomo de azufre,
- $Y$  representa un átomo de oxígeno o un átomo de azufre y
- $R_2$  representa un grupo de alquilo conteniendo 1-6 átomos de carbono

25.

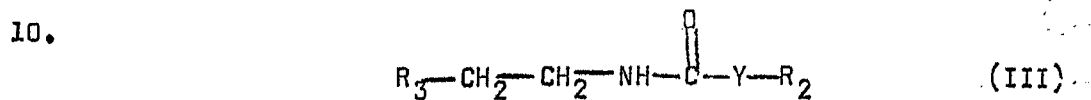
De conformidad con el procedimiento proporcionado por el presente invento los compuestos de la fórmula I' se preparan haciendo reaccionar un fenol o tiofenol de la fórmula general



5. en donde

$R_1$  y X tienen el significado antes indicado y  
W representa un átomo de oxígeno o un átomo  
de azufre,

con un haluro de la fórmula general



en donde

Y y  $R_2$  tienen el significado antes indicado y

$R_3$  representa un átomo de cloro, bromo o yodo, o

15. Y, si se desea, tratando un compuesto de la fórmula I' obtenido, en donde X representa un átomo de azufre y Z' representa un átomo de oxígeno, con un perácido.

Ejemplos de grupos de alquilo apropiados...

conteniendo 1-6 átomos de carbono son metilo, etilo, propi-

20. lo, isopropilo, butilo, isobutilo, butilo secundario, butilo terciario, pentilo, isopentilo, hexilo, isohexilo y similares.

Según la modalidad (a) del procedimiento precedente, la reacción de un fenol de la fórmula II con un haluro de la fórmula III se lleva a cabo en un disolvente orgá-

25. nico inerte, de preferencia dimetilformamida, dioxano, triamida de ácido hexametilfosfórico, tetrahidrofurano o dimetoxietano o en una mezcla de dos o más de estos disolventes. La reacción se lleva a cabo, convenientemente, en presencia de un metal alcalino, un hidruro de metal alcalino, una amida

d

de metal alcalino, un hidróxido de metal alcalino o un carbonato de metal alcalino, de preferencia carbonato potásico, con lo que el fenolato correspondiente se forma a partir del fenol de la fórmula II. Los metales alcalinos preferidos son sodio y potasio. La temperatura de reacción no es crítica y puede hallarse, convenientemente, entre  $-20^{\circ}\text{C}$  y el punto de ebullición de la mezcla reaccional. Una temperatura de reacción preferida se encuentra entre a temperatura del ambiente y  $100^{\circ}\text{C}$ , de preferencia entre  $80^{\circ}\text{C}$  y  $100^{\circ}\text{C}$ . Cuando  $R_3$  en la fórmula III representa un átomo de bromo o de yodo, la temperatura de reacción es, de preferencia algo inferior, especialmente la temperatura del ambiente.

En el caso donde se obtiene un compuesto de la fórmula I' en donde X representa un átomo de azufre y Z' representa un átomo de oxígeno y éste se oxida para formar un compuesto de sulfonilo correspondiente, los agentes de oxidación especialmente apropiados son perácidos orgánicos, particularmente ácido m-cloroperbenzoico. La oxidación se lleva a cabo, ventajosamente, en un disolvente orgánico inerte, especialmente en cloruro de metileno, a una temperatura comprendida entre  $0^{\circ}\text{C}$  y la temperatura del ambiente. Para garantizar una oxidación del átomo de azufre sulfuro al grupo sulfonilo, se utilizan por lo menos 2 moles de perácido por cada mol del compuesto de la fórmula I'.

Los compuestos preferidos de la fórmula I' son aquellos en donde  $R_1$  representa un átomo de hidrógeno  $Z'$  representa un átomo de oxígeno, X representa un átomo oxígeno, un grupo metilénico o un grupo carbonílico, Y representa un átomo de oxígeno y  $R_2$  representa un grupo etilo o iso-

propilo.

Los compuestos de la fórmula I' especialmente

ta preferidos son:

- éster etílico de ácido 2-[p-(p-clorobenzoil) fenoxi]etil-
5. carbámico,
- éster etílico de ácido 2-(p-benzoilfenoxi)etilcarbámico,
- éster etílico de ácido 2-[p-(p-clorobencil) fenoxi]etilcar-
- bámico,
- éster etílico de ácido 2-[p-(o-clorobenzoil) fenoxi]etil-
10. carbámico,
- éster etílico de ácido 2-[p-[(p-clorofenil) tio]fenoxi]-
- etilcarbámico,
- éster etílico de ácido 2-[p-[(p-clorofenil) sulfonil]fenoxi]-
- etilcarbámico,
15. éster etílico de ácido 2-[p-(p-toluil) fenoxi]etilcarbámico,
- éster etílico de ácido 2-[p-(p-toliloxi) fenoxi]etilcarbámico,
- co,
- éster etílico de ácido 2-[p-(m-toluoil) fenoxi]etilcarbámico,
- éster etílico de ácido 2-[p-(o-toluoil) fenoxi]etilcarbámico,
20. éster etílico de ácido 2-[p-(p-hidroxibenzoil) fenoxi]etil-
- carbámico,
- éster etílico de ácido 2-(p-bencilfenoxi)etilcarbámico,
- éster S-etílico de ácido 2-(p-benzoilfenoxi)etiltiocarbá-
- mico,
25. éster etílico de ácido 2-[p-(fenilsulfonil) fenoxi]etilcar-
- bámico,
- éster etílico de ácido 2-[p-(feniltio) fenoxi]etilcarbámi-
- co,
- éster S-etílico de ácido 2-(p-fenoxifenoxi)etiltiocarbámi-

- co,
- éster s-etílico de ácido 2-[p-feniltio)fenoxi]etiltiocarbámico,
- éster etílico de ácido 2-[p-(p-clorofenoxi)fenoxi]etilcarbámico,
5. éster isopropílico de ácido 2-[p-(p-clorofenoxi)fenoxi]etilcarbámico,
- éster etílico de ácido 2-(p-fenoxifenoxi)etilcarbámico,
- éster etílico de ácido 2-[p-(m-toliloxi)fenoxi]etilcarbámico,
10. y
- éster etílico de ácido 2-[p-(p-tercibutilfenoxi)fenoxi]etilcarbámico.

15. Los compuestos de la fórmula I' son útiles como agentes pesticidas. Las composiciones pesticidas contienen uno o mas compuestos de la fórmula I', y pueden utilizarse en el control de pestes.

20. El contraste a la mayoría de los pesticidas conocidos hasta ahora, que exterminan, lesionan o ahuyentan los animales como venenos de contacto y de ingestión, los compuestos de la fórmula I' interfieren con el sistema hormonal del organismo animal. En el caso de insectos, se trastorna por ejemplo, la metamorfosis del imago, la deposición de huevos viables y el desarrollo de huevos depositados normales.

25. La secuencia de generaciones se interrumpe y se exterminan indirectamente los animales. Los compuestos de la fórmula I' son prácticamente inócuos para los vertebrados. La toxicidad se encuentra por encima de 1000 mg/kg de peso corporal. Además los compuestos de la fórmula I' se degradan fácilmente,

por lo que se excluye el peligro de acumulación. Los compuestos de la fórmula I' pueden usarse, por consiguiente, sin escrúpulos para el control de pestes en animales, plantas y provisiones y en el agua.

5. Las composiciones pesticidas son apropiadas para el control de invertebrados, particularmente de artrópodos y nemátodos y especialmente de insectos de los ordenes Diptera, Lepidoptera, Homoptera, Hymenoptera, Coleoptera, Orthoptera, Heteroptera, Psocoptera, Thysanoptera, Neuroptera y Blattida, de arácnidos del orden Acarina y de nemátodos del orden Tylenchida. La actividad contra los mosquitos y Homoptera es un aspecto preferido del presente invento. Ejemplos de estos insectos son:

	Aedes aegypti	Mosquito de fiebre amarilla
15.	Culex pipiens	Mosquito doméstico común.
	Aedes Taeniorhynchus	
	Anopheles stephensi	
	Calliphora sp.	
	Musca doméstica	Mosca doméstica común
20.	Adoxophyes reticulana	Polilla tortrix de fruta de verano
	Ephastia kuhniella	Polilla de harina mediterránea
	Galleria mellonella	Polilla de cera, mayor
	Heliothis virescens	
25.	Laspeyresia pomonella	Gusano de las peras y manzanas
	Choristoneura fumiferana	Tórtrix de las yemas de la picea de America del Norte
	Arbyrotenia velutinana	
	Synanthedon pictipes	

	<i>Lobesia botrana</i>	Polilla tortrix de la vid
	<i>Ustrinia nubilalis</i>	Tronchaespigas europeo
	<i>Plodia interpunctella</i>	Polilla de harina india
	<i>Plutella Xylostella</i>	Polilla diamante-negro
5.	<i>Spodoptera littoralis</i>	Gusano de hoja de algodón egipcio
	<i>Tineola biselliella</i>	Polilla de paño común
	<i>Bucculatrix thurberiella</i>	Perforador de hoja de algodón
	<i>Aphis fabae</i>	Pulgón negro de las habas
	<i>Aphis pomi</i>	Pulgón verde del manzano
10.	<i>Aonidiella aurantii</i>	Cochinilla roja de los agrios
	<i>Quadraspidiotus perniciosus</i>	Cochinilla de San José
	<i>Unaspis citri</i>	
	<i>Saissetia oleae</i>	Cochinilla negra del olivo
15.	<i>Aspidiotus hederæ</i>	Piojo de la hiedra
	<i>Coccus hesperidum</i>	Cochinilla de los agrios
	<i>Myzus persicae</i>	Afido del melocotón-patata
	<i>Planococcus citri</i>	Chiche harinosa del naranjo
	<i>Megoura viciae</i>	
20.	<i>Trialeurodes vaporariorum</i>	Mosca blanca de invernadero
	<i>Laodelphax striatellus</i>	Cigarra del grano
	<i>Dermestes maculatus</i>	Escarabajo del cuero
	<i>Epilachna Chrysomelina</i>	Escarabajo del pepino, moteado
	<i>Leptinotarsa decemlineata</i>	Escarabajo de la patata del Colorado
25.	<i>Oryzaephilus surinamensis</i>	Carcoma dentada de los granos
	<i>Otiorrhynchus sulcatus</i>	Gorgojo de la vid
	<i>Rhizopertha dominica</i>	Gorgojo de los cereales
	<i>Sitophilus granarius</i> R+S	Gorgojo del grano, común
	<i>Sitophilus oryzae</i> R + S	Gorgojo del arroz

	<i>Tenebrio molitor</i>	<i>Tenebrio molinero</i> , común
	<i>Tribolium castaneum</i> R+S	Escarabajo de la harina, rojo-pardo
	<i>Trogoderma granarium</i>	Escarabajo khapra
	<i>Blattella germanica</i>	Cucaracha germánica
5.	<i>Leucophaea surinamensis</i>	
	<i>Nauphoeta cinerea</i>	Cucaracha gris
	<i>Psylla</i> spp.	Psilla de la hoja
	<i>Blatta orientalis</i>	
	<i>Periplaneta americana</i>	
10.	<i>Dysdercus cingulatus</i>	Chinches tintóreas
	<i>Rhodnius prolixus</i>	Chinche "kissing"
	<i>Tetranychus urticae</i>	Acaro rojo
	<i>Tetranychus cinnabarinus</i>	Acaro carmín
	<i>Phycoseilus macrophilis</i>	Acaro ermitaño
15.	<i>Panonychus ulmi</i>	
	<i>Ditylenchus dipsaci</i>	Anguilulosis de la avena
	<i>Heterodera cruciferae</i>	Heterodera de las cruciferas
	<i>Meloidogyne</i> sp.	Nemátodo de la raíz
	R = raza resistente	
20.	S = raza sensitiva	

25. Tal como se describe de forma mas precisa en los ejemplos siguientes, una cantidad de  $10^{-4}$ - $10^{-6}$  g/cm<sup>2</sup> o menos, o sea concentraciones de licor de pulverización del 10%-0,1% e inferiores, es ya suficiente para obtener los efectos deseados.

Las composiciones pesticidas pueden utilizarse en forma de concentrados, granulados o, junto con materiales de vehículo, en forma de esprays, aerosoles o polvos.

- Para ciertos fines puede ser ventajoso utilizar emulsiones, suspensiones o soluciones que contengan agentes emulgentes o humectantes. Ejemplos de materiales de vehículo que pueden utilizarse son greda, talco, bentonita, caolín, tierra de diatomeas, tierra silícea, tierra de batán, cal, yeso, polvos y polvos de productos orgánicos de desecho, polímeros (por ejemplo cloruro de polivinilo, polietileno, poliacrilato, poliestireno y polimerizados mixtos) etc. Las composiciones pesticidas pueden contener también aditivos tales como por ejemplo, antioxidantes, absorbedores de UV y otros estabilizadores, así como sustancias odorantes, cebos, etc. Las composiciones pesticidas pueden adoptar una forma (por ejemplo de microcápsulas, granulados revestidos, soluciones en sustancias poliméricas, etc) que liberen la sustancia activa en cantidades dosificadas.
- 5.
- 10.
- 15.

- En general las composiciones pesticidas pueden formularse siguiendo procedimientos que se describen, por ejemplo en Farm Chemicals, Volumen 128, pág. 52 y siguientes. Las presentes composiciones pesticidas pueden contener también otros aditivos tales como emulgentes o agentes de enmascaramiento.
- 20.

- Las composiciones pesticidas pueden elaborarse en forma de concentrados que sean apropiados para el almacenamiento y el transporte. Estos concentrados pueden contener, por ejemplo, 40-90% de sustancia activa (o sea el compuesto de la fórmula I'). Los granulados contienen, usualmente, 1-5% de sustancia activa y se utilizan, de preferencia, en el control de los mosquitos. Estos concentrados pueden diluirse con los mismos o distintos materiales de vehi-
- 25.

- culo para proporcionar concentraciones que sean apropiadas para el uso práctico. Una composición pesticida lista para el uso para pulverización puede contener, por ejemplo, una concentración de sustancia activa de 0,01-0,5%, de preferencia 0,1%. Sin embargo la concentración de sustancia activa puede ser también menor o mayor.

- Las composiciones pesticidas pueden utilizarse contra plagas según los métodos habituales tales como, por ejemplo, por contacto o mediante ingestión con el alimento. Los compuestos de la fórmula I' son también apropiados como aditivos a los alimentos de gusanos de seda y pueden utilizarse en los cultivos de gusanos de seda para mejorar la calidad del hilo de seda.

- Los ejemplos que siguen ilustran el presente invento.

EJEMPLO 1.

- Se disuelven 10 g de p-hidroxibenzofenona en 100 cc de dimetilformamida. Se adicionan a la solución 8,3 g de éster etílico de ácido 2-cloroetilcarbámico y 13,8 g de carbonato potásico y se calienta la mezcla hasta 100°C durante 3 horas mientras se agita. Luego se vierte la mezcla sobre hielo/agua, se separan por filtración los cristales resultantes y se lavan con agua. Se seca la sustancia cristalina a 40°C en un horno de secado de vacío. Una recristalización una vez en éter da 12,5 g (80%) de éster etílico de ácido 2-(p-benzoilfenoxi)etilcarbámico de punto de fusión 84°C-86°C.

De modo análogo  
a partir de p-(p-hidroxibenzoil)fenol y éster etílico de

ácido 3-cloroetil-carbámico se obtiene éster etílico de ácido 2-[p-(p-hidroxibenzoil)fenoxi]etilcarbámico de punto de fusión 114<sup>o</sup>-115<sup>o</sup>C (en éter),

5. a partir de p-benzilfenol y éster etílico de ácido 2-cloroetilcarbámico se obtiene éster etílico de ácido 2-(p-benzilfenoxi)etilcarbámico de punto de fusión 61-63<sup>o</sup> (en éter) y a partir de p-(feniltio)fenol y éster etílico de ácido 2-cloroetilcarbámico se obtiene éster etílico de ácido 2-[p-(p-feniltio)fenoxi]etilcarbámico de punto de fusión inferior a 20<sup>o</sup>C.

EJEMPLO 2

15. Se disuelven 3,5 g de éster etílico de ácido 2-[p-(p-clorofenil)tio]fenoxi]etilcarbámico en 43 cc de cloroformo. Se adiciona a la solución, mientras se agita y durante 15 minutos, 4,3 g de ácido m-cloroperbenzoico. Después de completada la adición se agita la mezcla a la temperatura del ambiente durante 2 horas mas y se separan por filtración los cristales.

20. Se lava el filtrado con hidróxido sódico 2-N, se seca la fase orgánica sobre sulfato sódico y se evapora en vacío. El residuo se recrystaliza en éter. Se obtienen 3,6 g (94%) de éster etílico de ácido 2-[p-(p-clorofenil)-sulfonyl]fenoxi]etilcarbámico de punto de fusión 120<sup>o</sup>-121<sup>o</sup>C.

EJEMPLO 3

25. Se disuelven 4,7 g de éster etílico de ácido 2-[p-(feniltio)fenoxi]etilcarbámico en 47 cc de cloroformo. Se instilan en la solución, mientras se agita, 6,4 g de ácido m-cloroperbenzoico. La temperatura no supera los 40<sup>o</sup>C. Después de completada la adición se agita la mezcla a la tem-

- peratura del ambiente durante 2 horas más, se separan por filtración los cristales y se lavan con cloroformo. Se lava el filtrado tres veces con hidróxido sódico 2-N y una vez con agua, se seca sobre sulfato sódico y se evapora la fase orgánica en vacío. El residuo se cristaliza en acetona. Se obtienen 2,8 g (50%) de éster etílico de ácido 2-[p-(fenilsulfonyl)fenoxi]-etilcarbámico de punto de fusión 100<sup>o</sup>-101<sup>o</sup>C.

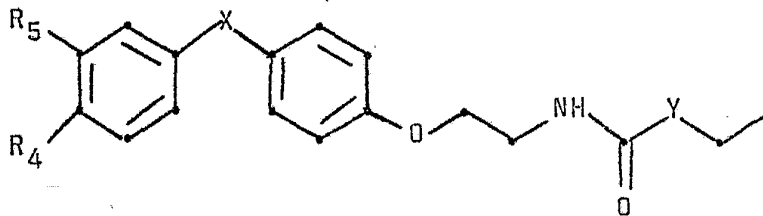
EJEMPLO 4.

10. 9,3 g de p-(p-fenoxi)fenol, 15,1 g de éster etílico de ácido 2-(cloroetil)carbámico y 27,6 g de carbonato potásico se agitan a 110<sup>o</sup>C en 150 cc de dimetilformamida durante 5 horas. Se recoge la mezcla en 300 cc de hielo/agua y se extrae tres veces con 200 cc de éter cada vez. Se lava la fase orgánica dos veces con 100 cc de hidróxido sódico 2-N cada vez y dos veces con 100 cc de solución saturada de cloruro sódico cada vez, se seca sobre sulfato de magnesio y se evapora en vacío. Se reocrystaliza el residuo en éter de petróleo. Se obtienen 11,6 g (77%) de éster etílico de ácido 2-(p-fenoxifenoxi) etilcarbámico de punto de fusión 53<sup>o</sup>-54<sup>o</sup>C.

20. De modo análogo,  
a partir de p-(m-toliloxi)fenol y éster etílico de ácido (2-cloroetil)carbámico se obtiene, con rendimiento del 83%, éster etílico de ácido 2-[p-(m-toliloxi)fenoxi]etilcarbámico ( $n_D^{20} = 1,5532$ ), y a partir de 4-[4-(1,1-dimetiletil)fenoxi]fenol y éster etílico de ácido (2-cloroetil)carbámico se obtiene, con rendimiento del 60%, éster etílico de ácido 2-[p-(p-tercibutilfenoxi)fenoxi]etilcarbámico en forma de un aceite amarillo ( $n_D^{20} = 1,5436$ ).

En los ejemplos siguientes las letras A

a Q denotan los compuestos siguientes:



5.

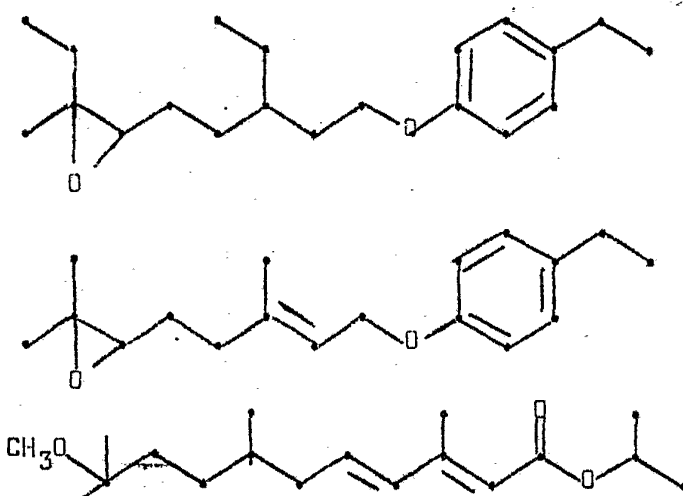
10.

15.

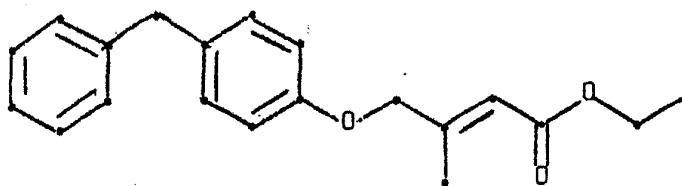
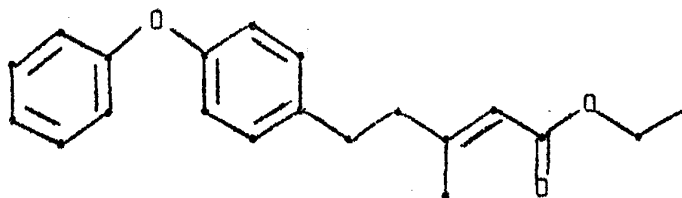
20.

25.

	$R_5$	$R_4$	X	Y
A	-H	-H	-O-	-O-
B	-H	-H	-C(=O)-	-O-
C	-CH <sub>3</sub>	-H	-O-	-O-
D	-H	-H	-CH <sub>2</sub> -	-O-
E	-H	-H	-O-	-S-
F	-H	-CH <sub>3</sub>	-O-	-O-
G	-H	-Cl	-CH <sub>2</sub> -	-O-
H	-H	-Cl	-S-	-O-
I	-H	-Cl	-SO <sub>2</sub> -	-O-
J	-H	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-O-	-O-
K	-H	-H	-S-	-O-
L	-H	-H	-SO <sub>2</sub> -	-O-



5.



10.

EJEMPLO 5.

Insecto de prueba: *Aedes aegypti*, mosquito de fiebre amarilla.

Método de prueba: Se mezclan 0,2 cc de una solución de la sustancia activa en acetona con 20 cc de agua del grifo. Se disponen 10 larvas en la última etapa larval en cada grupo y se incuban las larvas a 25°C y 60% de humedad relativa hasta que empollan los adultos en los grupos de control. Los grupos sin tratar y los grupos tratados con acetona sirven como controles. La duración de la prueba es de 7 días. La actividad se expresa como el porcentaje de reducción en el número de adultos normales en comparación con los grupos de control. Dosis ( $10^{-x}$  g AS/ cc de agua):

15.

20.

Compuesto	(% de actividad)				
A	100	100	100	95	0
E	100	100	100	95	32
M	100	0			
N	100	100	48	0	
O	100	85	80	8	

25.

Dosis ( $10^{-X}$  g AS/cc de agua): (Continuación)

Compuesto	(% de actividad)		
P	78	45	0
Q	95	44	0

5.

(controles sin tratar: mortalidad del 5%)

AS = Sustancia activa.

EJEMPLO 6.

Insecto de prueba: *Aedes aegypti*, mosquito de fiebre amarilla

10.

Método de prueba: Se mezclan 0,2 cc de una solución de la sustancia activa en acetona con 20 cc de agua del grifo en un tubo de pastillas. El agua tratada se incuba durante 7 días bajo luz ultravioleta y a continuación se disponen en cada grupo 10 larvas en la última etapa larval. Se incuban

15.

adicionalmente las larvas a 25°C y 60% de humedad relativa hasta que empollan los adultos en los grupos de control. Los grupos sin tratar y los grupos tratados con acetona sirven como controles. La duración de la prueba es de 7 días bajo luz ultravioleta más un periodo adicional de 7 días. La actividad se expresa como el porcentaje de reducción en el número de

20.

Dosis ( $10^{-X}$  g AS/cc de agua):

Compuesto	7	8	9	10
A	100	100	100	0
B	100	40	18	
C	100	100	0	
D	100	100		
J	100	50		

25.

(Continuación)

Dosis ( $10^{-X}$ g AS/cc de agua):            7            8            9            10

Compuesto    (% de actividad)

	K	100	39		
	M	73	9		
5.	N	100	0		
	O	15	0		
	P	9	0		
	Q	19	3		

(controles sin tratar: mortalidad del 3%)

10. EJEMPLO 7.

Insecto de prueba: Culex pipiens, mosquito casero común

Método de prueba: Se mezcla 1 cc de una solución de la sustancia activa con 100 cc de agua del grifo. Se disponen 10 larvas en la última etapa larval en cada grupo y se incuban las larvas a 25°C y 60% de humedad relativa hasta que empollan los

15. adultos en los grupos de control. Los grupos sin tratar y los grupos tratados con acetona sirven como controles. La duración de la prueba es de 7 días. La actividad se expresa como el porcentaje de reducción en el número de adultos normales en comparación con los grupos testigo.

20.

Dosis ( $10^{-X}$ g AS/cc de agua):            7            8            9            10            111

Compuesto    (% de actividad)

	A	100	100	100	46	0
	B	100	100	100	14	
25.	D	100	100	85	43	0
	M	100	0			
	N	100	100	30	0	
	O	100	100	63	15	

(Controles sin tratar: mortalidad del 5%)

EJEMPLO 8.

Insecto de prueba: *Adoxophyes reticulana* (= *A. orana*);

Polilla tortrix de fruta de verano

5. Método de prueba: Se disponen 10 larvas en la última etapa larval en una cubeta Petri, cuya base se ha tratado previamente con una solución de la sustancia activa en acetona en una cantidad definida. Se alimentan las larvas con medio nutritivo artificial y se incuban a 25°C y 60% de humedad relativa hasta que empollan los adultos en los grupos de control. Las cubetas Petri sin tratar y las cubetas Petri tratadas con acetona sirven como controles. La duración de la prueba es de 15-20 días. La actividad se expresa como el porcentaje de reducción en el número de adultos normales en comparación con los grupos de control.

Dosis ( $10^{-x}$ g AS/cm <sup>2</sup> ):		7	8	9	10	11
Compuesto		(% de actividad)				
	A	100	100	85	38	0
	C	100	100	100	95	35
20.	D	100	100	32	0	
	G	100	100	100	13	
	H	100	100	100	59	8
	I	100	100	100	64	0
	L	100	100	74		
25.	K	100	100	68		
	M	100	93	11		
	N	82	40	0		
	O	80	0			

(Continuación)

Dosis ( $10^{-x}$ g AS/cm <sup>2</sup> ):	7	8	9	10	11
Compuesto	(% de actividad)				
5. p	26	0			
q	23	0			

(controles sin tratar: mortalidad del 7%)

EJEMPLO 9

Insecto de prueba: Calandra granaria (= Sitophilus Granarius), gorgojo del grano

10. Método de prueba: se tratan 20 g de trigo con una solución de sustancia activa en acetona en una cantidad definida.

Se disponen 20 gorgojos del grano adultos en cada grupo y la incubación se lleva a cabo a 29°C y 50% de humedad relativa. Después de 10 días se separa la generación parenteral y se incuba adicionalmente el trigo bajo las mismas condiciones hasta que empolla la generación filial. Los grupos sin tratar y los grupos tratados con acetona sirven como controles. La duración de la prueba es de unos 50 días. La actividad se expresa como la reducción porcentual en la generación filial (número de gorgojos) en comparación con los grupos de control.

Dosis ( $10^{-x}$ g AS/g de trigo):	5	6	7
Compuesto	(% de actividad)		
25. A	100	100	32
B	100	65	0
C	93	18	
M	50	23	
N	40	12	
O	0	0	



acetona sirvieron como controles. La duración de la prueba es de 60 días. La actividad se expresa como la reducción porcentual en la generación filial (número de escarabajos) en comparación con los grupos de control

5. Dosis ( $10^{-X}$ g AS/g de trigo)      5      6      7      8

Compuesto	(% de actividad)			
A	100	100	69	0
F	100	100	92	46
M	100	68	0	
10. N	100	68	0	

EJEMPLO 12.

Insecto de prueba: *Blattella germánica*, cucaracha germánica

Método de prueba: Se tratan discos de papel de filtro con una solución de la sustancia activa en acetona en una cantidad

15. definida. Se forman "túneles" a partir de los discos tratados y se disponen en un cubilete de plástico. Se disponen en cada grupo 10 larvas en la penúltima etapa larval. Las larvas se alimentan con pienso para perro y agua y se incuban a 25°C y

20. 60% de humedad relativa hasta que empollan los adultos en los grupos de control. Los discos de papel de filtro sin tratar y los discos de papel de filtro tratados con acetona sirven como controles. La duración de la prueba es de 3 semanas. La actividad se expresa como la reducción porcentual en el número de adultos normales en comparación con los grupos de control.

Dosis ( $10^{-x}$ g AS/cm <sup>2</sup> ):	6	7	8
Compuesto	(% de actividad)		
A	100	90	0
M	95	5	
N	93	42	
O	21		
P	0		

5.

10. (Controles sin tratar: 0% de mortalidad)

EJEMPLO 13.

Insecto de prueba: *Leptinotarsa decemlineata*,  
 escarabajo de la patata del colorado

Método de prueba:

15.

Se mezcla 1 cc de una solución de la sustancia activa en acetona con 50 cm<sup>3</sup> de tierra. Se disponen 10 larvas en la última etapa larval en cada grupo y se alimentan con desmoches de patata. Se incuban las larvas a 25°C y 60% de humedad relativa hasta que empollan los adultos en los grupos de control. Los grupos sin tratar y los grupos tratados con acetona sirven como controles. La duración de la prueba es de 14-20 días. La actividad se expresa como la reducción porcentual en el número de adultos normales en comparación con los grupos de control.

20.

Dosis ( $10^{-x}$ g AS/cm <sup>3</sup> de tierra):	5	6	7
Compuesto	(% de actividad)		

A	100	100	57
M	100	6	

(controles sin tratar: mortalidad del 12%)

25.

EJEMPLO 14

Concentrado de emulsión

	<u>g/l</u>
Sustancia activa de fórmula I	250
5. N-metil-2-pirrolidona (NMP)	300
Aducto de alquilfenol-óxido de etileno	35
Sal cálcica de ácido dodecibencensulfónico	15
Cicloalquilepoxiestearato	25
10. Disolvente aromático (mezcla de C <sub>10</sub> -alquilbencenos) hasta	1000 cc

Se disuelve la sustancia activa en la N-metil-2-pirrolidona. Luego se adicionan los aditivos restantes y se disuelven y se completa la mezcla con el disolvente aromático. Se adiciona el concentrado de emulsión a agua para producir un licor de pulverización listo para el uso, obteniéndose espontáneamente una emulsión(O/w) que es estable durante horas.

EJEMPLO 15

	<u>% en peso</u>
20. Sustancia activa de la fórmula I	50
Acido silícico, hidratado (SiO <sub>2</sub> a alrededor del 87%)	5
Lauril-sulfato sódico	1
25. Lignosulfonato sódico	2
Kaolin, fundamentalmente Al <sub>2</sub> [Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ](OH) <sub>4</sub>	<u>42</u>
	200

La sustancia activa (sólida) se mezcla homogéneamente con los ingredientes restantes en un aparato

- apropiado. El polvo resultante se moltura ahora finamente en un molino apropiado (por ejemplo un molino de discos con púas, de martillos, de bolas, de chorro de aire, etc.) hasta un tamaño de partículas necesaria para una actividad biológica óptica y a continuación se moltura de nuevo. El polvo de pulverización resultante se humecta espontáneamente con agua y proporciona licores de pulverización listos para el uso fácilmente suspendibles.
- 5.

EJEMPLO 16

10. Granulado

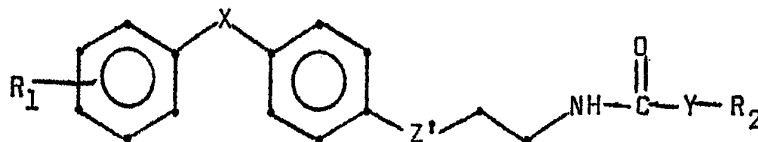
	<u>% en peso</u>
Sustancia activa de fórmula I	5
Sal tetrasódica de ácido etilendiamintetraacético	1
15. Granulado de piedra pómez (0,6-1,0 mm)	<u>94</u>
	100

- El granulado de piedra pómez se dispone en un molino apropiado y se le pulveriza una solución acuosa de la sal tetrasódica de ácido etilendiamintetraacético mientras se agita continuamente. Se seca la mezcla a 110°C y luego la sustancia activa disuelta en un disolvente apropiado (por ejemplo cloruro de metileno) se rocía sobre la mezcla seca. Se evapora el disolvente mediante calentamiento y se obtiene un granulado bien agitable que puede rociarse sobre el terreno o en el agua con la mano, con rociadores de granulado apropiados o aún desde aeroplanos. La estructura porosa de la piedra pómez proporciona, en muchos casos, una liberación retardada deseable de la sustancia activa durante un tiempo prolongado.
- 20.
- 25.

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones.

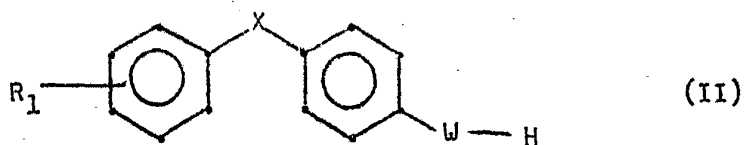
5. 1. Un procedimiento para la preparación de derivados de ácido carbámico de la fórmula general



10. I'

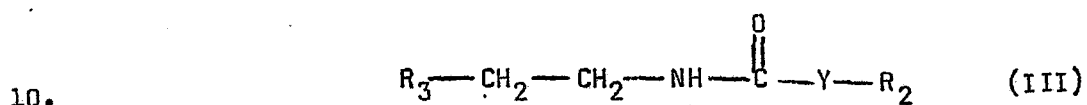
en donde:

15. R<sub>1</sub> representa un átomo de hidrógeno, flúor o cloro un grupo de alquilo conteniendo 1-6 átomos de carbono, o un grupo de trifluorometilo, hidroxilo, o metoxilo,
- X representa un átomo de oxígeno, un grupo de carbonilo, un grupo de metilo, un átomo de azufre o un grupo de sulfonilo,
20. Z' representa un átomo de oxígeno o un átomo de azufre,
- Y representa un átomo de oxígeno o un átomo de azufre y
- R<sub>2</sub> representa un grupo de alquilo conteniendo 1-6 átomos de carbono,
25. que comprende hacer reaccionar un fenol o tiofenol de la fórmula general



en donde

5.  $R_1$  y X tienen el significado antes indicado y  
W representa un átomo de oxígeno o un átomo de azufre,  
con un haluro de la fórmula general



en donde

- Y y  $R_2$  tienen el significado antes indicado y  
 $R_3$  representa un átomo de cloro, bromo o yodo,  
15. y, si se desea, tratar un compuesto de la fórmula I' obtenido, en donde X representa un átomo de azufre y Z' representa un átomo de oxígeno, con un perácido.

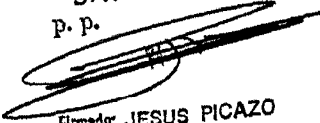
20. 2. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque se hace reaccionar p-(p-fenoxi)fenol con éster etílico de ácido 2-(cloro-etilcarbámico).

3. Un procedimiento para la preparación de derivados de ácido carbámico.

25. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 27 páginas foliadas y escritas a máquina ppr una sola de sus caras.

Madrid, a 1 Septiembre 1979

p.a.

JAIME ISERN  
P. P.  
  
Firmado: JESUS PICAZO