


19 ES	21	NUMERO	10 A1
	21	521767	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		22 ABR. 1983	



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
P 32 15 256.6	23 de abril de 1982	Rep. Federal Alemana
 Int. Cl. <sup>3</sup> <u>C07D 307/86; A01N 47/24</u>		

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

54 TITULO DE LA INVENCION
Procedimiento para la obtención de carbamatos N-sulfenilados.

71 SOLICITANTE (ES)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)
Dr. Alfons Hartmann, Dr. Gerhard Heywang, Dr. Engelbert Kühle, Dr. Ingeborg Hammann, Dr. Bernhard Homeyer.

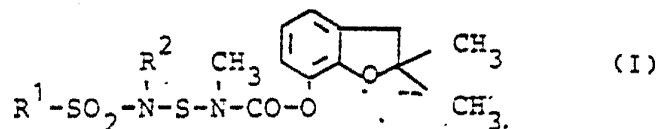
73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

La presente invención se refiere a nuevos carbamatos N-sulfenilados, a un procedimiento para su obtención y a su empleo como medio para combatir las pestes.

Ya es conocido que los carbamatos N-sulfenilados tienen propiedades insecticidas, acaricidas y nematocidas (véanse las publicaciones alemanas DOS 2.344.175, 2.434.184, 2.600.981 y 2.609.830). La eficacia de los compuestos allí descritos, sin embargo, no es siempre totalmente satisfactoria, ante todo en cantidades de aplicación bajas.

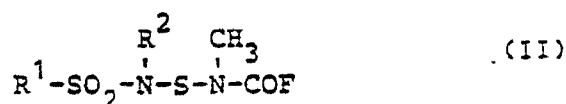
Se han descubierto los nuevos carbamatos N-sulfenilados de la fórmula general (I)



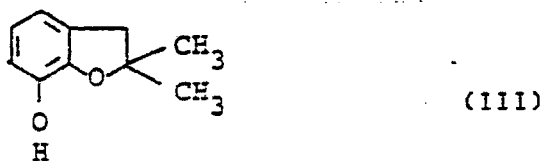
donde  $R^1$  significa alquilo con 1-8 átomos de carbono, de cadena recta o ramificada, en caso dado sustituido por halógeno, nitrilo ó nitro, ó cicloalquilo con 3-7 átomos de carbono, en caso dado sustituido por halógeno, nitrilo ó nitro, y  $R^2$  significa alquilo con 1-12 átomos de carbono, de cadena recta o ramificada, ó cicloalquilo con 3-7 átomos de carbono.

Además se ha descubierto que los nuevos carbamatos N-sulfenilados de fórmula (I)

donde  $R^1$  significa alquilo con 1-8 átomos de carbono, de  
 cadena recta o ramificada en caso dado sustituido por ha-  
 lógeno, nitrilo ó nitro, ó cicloalquilo con 3-7 átomos  
 de carbono, en caso dado sustituido por halógeno, nitrilo  
 ó nitro y  $R^2$  significa alquilo con 1-12 átomos de carbono  
 de cadena recta o ramificada, con cicloalquilo con 3-7  
 átomos de carbono, se obtienen si fluoruros de ácido car-  
 bámico de fórmula (II)



donde  $R^1$  y  $R^2$  tienen los significados arriba indicados, se  
 hacen reaccionar con 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranol  
 de fórmula (III)



en caso dado en presencia de un aceptor de ácido y/o de un  
 diluyente.

Los compuestos de la presente invención son ade-  
 cuados para combatir las pestes.

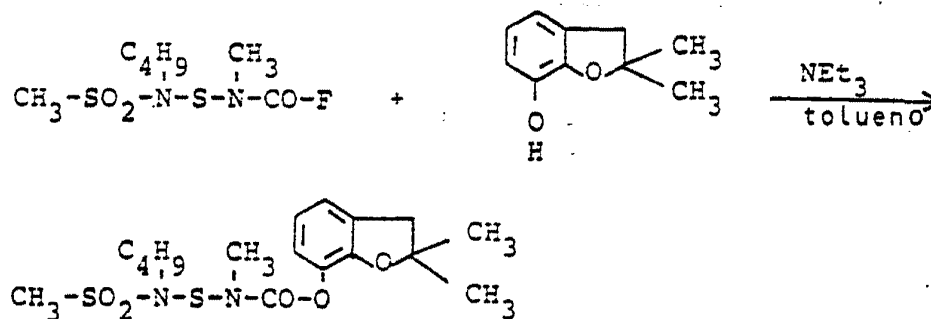
Es destacadamente sorprendentemente que los

compuestos de la presente invención muestren una eficacia insecticida, acaricida y nematocida superior que los carbamatos N-sulfenilados conocidos por el actual estado de la técnica. Las sustancias de la presente invención representan, por lo tanto, un enriquecimiento de la técnica.

Tienen preferencia los compuestos de fórmula (I), donde  $R^1$  significa  $C_{1-4}$ -alquilo que, en caso dado, está sustituido por halógeno y  $R^2$  significa  $C_{1-4}$ -alquilo.

Tienen especial preferencia los compuestos de fórmula (I) donde  $R^1$  significa metilo, que en caso dado está sustituido por halógeno, especialmente cloro, y  $R^2$  es metilo y butilo.

Empleando el fluoruro del ácido N-metil-N-(metansulfon-n-butilamida-N'-sulfenil)-carbámico y 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranol como productos de partida se puede representar el desarrollo de la reacción mediante el siguiente esquema de fórmulas:



Los fluoruros de ácido carbámico de fórmula (II) empleados son nuevos. Estos se pueden obtener haciendo reaccionar primeramente los cloruros de ácido sulfónico con aminas primarias a las correspondientes sulfonamidas. Estas se transforman entonces con dicloruro de diáulfre en disulfuros. La disociación de estos disulfuros con cloro suministran los correspondientes sulfencloruros que con fluoruros del ácido N-metil-carbámico se pueden hacer reaccionar a los fluoruros de ácido carbámico de fórmula (II).

El procedimiento en sí conocido por la publicación alemana DE-OS 2.254.359 y se realiza como allí descrito.

Preferentemente se emplean los fluoruros del ácido carbámico de fórmula (II) donde  $R^1$  significa metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, iso-butilo, terc.-butilo, pentilo, clorometilo, 2,2,2-trifluoretilo, 2-nitroetilo, 2-nitroetilo, 3-cloropropilo y  $R^2$  significa metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, iso-butilo, terc.-butilo, pentilo, dodecilo, ciclohexilo.

Como diluyentes son adecuados todos los disolventes orgánicos inertes. Entre éstos se encuentran los éteres, tales como dietiléter, dioxano ó tetrahidrofurano, los hidrocarburos tales como diclorometano, cloroformo ó clorobenceno, además, los nitriles y ésteres, así como las mezclas de estos disolventes.

Para ligar el fluoruro de hidrógeno que se forma en la reacción se agrega a la mezcla de reacción ventajosamente una base orgánica terciaria, tal como, por ejemplo, trietilamina ó dimetilbencilamina.

5 Las temperaturas de reacción pueden variar dentro de un amplio margen. Por lo general se trabaja entre 0 y 100°C, preferentemente a 20 hasta 60°C.

Generalmente se emplean los reactantes en proporciones cuantitativas equimolares, pero también es posible  
10 emplear uno de los componentes en exceso.

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

20 Las pestes arriba mencionadas comprenden:  
de la clase de los isópodos, por ejemplo, *Oniscus asellus*,  
*Armadillidium vulgare*, *orcellio scaber*;  
de la clase de los diplópodos, por ejemplo, *Blaniulus guttulatus*;  
25 de la clase de los quilópodos, por ejemplo, *Geophilus car-*

pophagus, *Scutigera spec.*;

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

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

5 de la clase de los colémbolos, por ejemplo, *Chychiurus ar-*  
*matus*;

de la clase de los ortópteros, por ejemplo, *Blatta orien-*  
*talis*, *Periplaneta americana*, *Leucophae maderae*, *Blatella*

10 *germánica*, *acheta domesticus*, *Gryllotalpa spp.*, *Locusta mi-*  
*gratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Semisto-*  
*cerca gregaria*;

de la clase de los dermápteros, por ejemplo, *Forficula auri-*  
*cularia*;

15 de la clase de los isópteros, por ejemplo, *Reticulitermes*  
*spp.*;

de la clase de los anópluros, por ejemplo, *Phylloxera vas-*  
*tatrix*, *Pemphigus spp.*; *Pediculus humanus corporis*, *Haema-*  
*topinus spp.*, *Linognathus spp.*;

20 de la clase de los malófagos, por ejemplo *Trichodectes spp.*,  
*Damalinea spp.*;

de la clase de los tisanópteros, por ejemplo, *Hercinothrips*  
*femoralis*, *Thrips tabaci*;

de la clase de los heterópteros, por ejemplo, *Eurygaster spp.*;  
*Dysaeracus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*,

25 *Rhodnius prolixus*, *Triatoma spp.*;

- de la clase de los homópteros, por ejemplo, *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Doralis fabae*, *Doralis pomi*, *Eirosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*,  
5 *Macrosiphum avenae*, *Mysus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cinoticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striacellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *aspidiotus hederæ*, *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp.;
- 10 de la clase de los lepidópteros, por ejemplo, *Pectinophora gossypiella*, *Supalus piniarius*, *Cheimatobiabrumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp.; *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*,  
15 *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* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clyisia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*;
- 20 de la clase de los coleópteros, por ejemplo, *anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hyilotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Lep-*  
25 *tinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp.;

- Psylloides chrysi-cephala, Epilachna, varivestis, Atomaria  
 spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophi-  
 lus spp., Otiornynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus,  
 Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp.,  
 5 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, Amphimallon solsti-  
 tialis, Costelytra zealandica;  
 10 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., Anopheles  
 spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp.,  
 15 Fannia spp., Calliphora crythrocephala, Lucilia spp.,  
 Chrysomya spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca  
 spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus  
 spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia  
 spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae,  
 20 Tipula paludosa;  
 de la clase de los sifonápteros, por ejemplo, Xenopsylla  
 cheopis, Ceratophyllus spp.;  
 de la clase de los arácnidos, por ejemplo, Scorpio maurus,  
 Latrodectus mactans;  
 25 de la clase de los acarídeos, por ejemplo, Acarus siro,

Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes  
 ribis, Phyllocoptura cleivora, Zoophilus spp., Rhipicephalus  
 spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psorotes  
 spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp.,  
 5 Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp.

A los nematodos parasitarios de las plantas  
 pertenecen Pratylenchus spp., Radopholus similis, Ditylen-  
 chus dipsaci, Tylenchulus semipenetrans, Heterodera spp.,  
 Meloidogyne spp., Aphelenchoides spp., Longidorus spp.,  
 10 Xiphinema spp., Trichodorus spp.,

Las sustancias activas se pueden transformar en  
 las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsio-  
 nes, polvos pulverizables, suspensiones, polvos, medios de  
 espolvoreo, espumas, pastas, polvos solubles, granulados,  
 15 aerosoles, concentrados de suspensión-emulsión, polvos  
 para las semillas, materiales naturales y sintéticos im-  
 pregnados con la sustancia activa, encapsulamientos fini-  
 simos en materiales polimeros y en masas de revestimiento  
 para semillas, además, en las formulaciones con productos  
 20 combustibles, tales como cartuchos, cajas y espirales fu-  
 migantes, así como formulaciones de nebulación de voltmen  
 ultrabajo en frío y en caliente.

Estas formulaciones se preparan en forma cono-  
 cida, por ejemplo, mediante mezcla de las sustancias ac-  
 25 tivas con materiales de carga, esto es, con disolventes

líquidos, gases licuificados bajo presión y/o excipientes sólidos, en caso dado empleando agentes tensioactivos, éstos es, emulsionantes y/o dispersantes, y/o agentes espumantes.

En 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 hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano o las parafinas, por ejemplo, las fracciones de petróleo crudo, los alcoholes, 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 dimetilico, 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 molidos, 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, 5 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 10 como ésteres polioxietilénicos de ácido graso, éteres polioxietilénicos de alcohol graso, por ejemplo, alquilaril-poliglicoléter, alquilsulfonatos, arilsulfonatos, así como los hidrolizados de albúmina; como agentes de dispersión; por ejemplo lignina, lixiviaciones sulfíticas y celulosa metilica.

15 En las formulaciones se pueden emplear adhesivos, tales como celulosa carboximetilica, polimeros naturales y sintéticos pulverulentos, granulados o en forma de látex, tales como goma arábica, alcohol polivinílico, acetato de polivinilo.

20 Se pueden emplear colorantes, tales como pigmentos inorgánicos, por ejemplo, óxido de hierro, óxido de titanio, azul ferrocianico y colorantes orgánicos, tales como colorantes de alizarina, azo-metal-ftalocianinicos y nutrientes en huellas, tales como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, 25 cobalto, molibdeno y zinc.

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

5 Las sustancias activas de la presente invención se pueden presentar en sus formulaciones comerciales así como en las formas de aplicación preparadas de estas formulaciones comerciales así como en las formas de aplicación preparadas de estas formulaciones en mezcla con otras sustancias activas, tales como insecticidas, sustancias atra-  
10 yentes, esterilizantes, acaricidas, nematocidas, fungicidas, sustancias reguladoras del crecimiento o herbicidas. Entre los insecticidas se encuentran, por ejemplo, los ésteres de ácido fosfórico, los carbamatos, los ésteres de ácido carboxílico, los hidrocarburos clorados, las feniltreas, las  
15 sustancias obtenidas por microorganismos y otras.

Las sustancias activas de la presente invención se pueden presentar, además, en forma de sus formulaciones comerciales, así como formas de aplicación preparadas de estas formulaciones en mezclas como agentes sinérgicos.  
20 Agentes sinérgicos son los compuestos mediante los cuales se eleva la eficacia de las sustancias activas sin que el mismo agente sinérgico agregado haya de ser eficazmente activo.

El contenido de sustancia activa de las formas  
25 de aplicación preparadas de las formulaciones comerciales.

pueden 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 0,0001 y 1% en peso.

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

Al ser empleadas contra las plagas 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.

10

#### Ejemplos de obtención

I. Obtención de los productos de partida

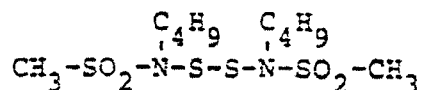
Ia) Metansulfonbutilamida;  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{-NH-C}_4\text{H}_9$

15 A una solución de 229 g (2 moles) de cloruro de ácido metansulfónico en 1 litro de tolueno se gotean a  $0^\circ\text{C}$  292 g (4 moles) de butilamina. Se sigue agitando durante 4 horas. Después de agregar 1 litro de éter se separa el precipitado por filtración y la fase orgánica se concentra. El residuo peso 298 g (98% de la teoría).

20

En forma análoga se obtiene la clorometansulfon-N-metilamida;  $\text{ClCH}_2\text{SO}_2\text{NHCH}_3$ ; p.eb.  $0,1117^\circ\text{C}$ ; rendimiento 46%.

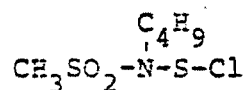
Ib) Bis-(N-metansulfonil-N-butilamino)-disulfuro



302 g (2 moles) del aceite obtenido como arriba descrito y 202 g (2 moles) de trietilamina se disuelven en 1 litro de tolueno. A temperatura ambiente se gotean 135 g (1 mol) de dicloruro de diazofre. Se agita durante 6 horas a temperatura ambiente y después durante 1 hora a 40°C, se agita dos veces con agua y una vez con solución acuosa de cloruro amónico, la fase orgánica se seca sobre sulfato de magnesio y se concentra en vacío. Quedan 286 g (78% de la teoría) como aceite.

En forma análoga se obtiene el bis-(N-metil-N-clorometansulfinilamino)-disulfuro; p.f. 81°C; rendimiento 85%.

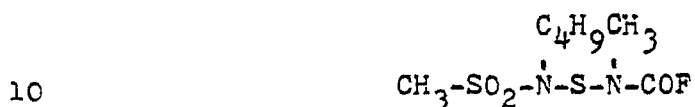
Ic) Cloruro N-metilsulfonil-N-butil-amino-sulfenilico



En una solución de 286 g (0,79 moles) del disulfuro obtenido como anteriormente descrito en 1 litro de tetraclorocarbono se introducen a temperatura ambiente 66 g (0,79 moles) de gas de cloro. A continuación se sigue agi-

tando durante 4 horas y el cloro en exceso se expulsa pasando una corriente de nitrógeno a través de la mezcla de reacción y después se concentra la mezcla de reacción. Se obtienen 294 g de cloruro sulfénico en forma de un  
 5 aceite de color naranja (86% de la teoría).

En forma análoga se obtiene el cloruro N-cloro-metilsulfonil-N-metilamino-sulfenilico; rendimiento 100%.  
 Id) Fluoruro del ácido N-metil-N-(metansulfon-butilamida-N'-sulfenil)-carbámico



A una solución de 178 g (0,82 moles) del cloruro sulfénico obtenido como arriba descrito y 65 g (0,82 moles) de fluoruro del ácido N-metil-carbámico en 1 litro de tolueno se gotean a temperatura ambiente 113 cc (0,82 moles)  
 15 de trietilamina. Se agita durante 6 horas a 25°C y a continuación durante 1 hora a 40°C, se remueve dos veces con agua y dos veces con solución acuosa al 10% de cloruro amónico, la fase orgánica se seca sobre sulfato de magnesio y finalmente se concentra en vacío a la trompa de agua.  
 20 Se obtienen 158 g de fluoruro de ácido carbámico en forma de un aceite marrón.  $n_D^{20} = 1,4852$  (74% de la teoría).

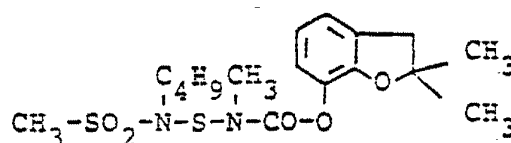
En forma análoga se obtiene el fluoruro del ácido N-(metansulfon-metilamida-N'-sulfenil)-N-metilcarbámico;

$n_D^{20} = 1,4992$ ; rendimiento 94%.

II. Obtención de los nuevos compuestos de fórmula (I)

1) 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranil-N-(metansulfón-butílamida-N'-sulfenil)-N-metil-carbamato

5



10

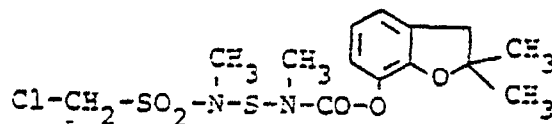
15

A 158 g (0,61 moles) de fluoruro de ácido N-metil-N-(metansulfon-butílamida-N'-sulfenil)-carbámico y 100 g (0,61 moles) de 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranol en 1 litro de tolueno se gotean a 25°C (0,61 moles) de trietilamina. Se agita durante una hora a esta temperatura y durante 2 horas a 50 hasta 60°C. La mezcla de reacción se vierte en agua. La fase orgánica se separa y se lava dos veces con solución acuosa al 10% de cloruro amónico. A continuación se seca sobre sulfato de magnesio y el disolvente se separa por destilación en vacío. Quedan 202 g de residuo oleñoso (86% de la teoría).  $n_D^{20} = 1,5281$ .

En forma análoga se obtiene partiendo de la clorometansulfon-metilamida:

20

2) 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranil-N-(clorometansulfon-metilamida-N'-sulfenil)-N-metilcarbamat



### EJEMPLO A

Ensayo de concentración límite/Insectos de la tierra.

Insecto de ensayo: gusanos *Phoriba antigua* (en la tierra).

5 Disolvente: 3 partes en peso de acetona.

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

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 mencionada de emulsionante y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

10

El preparado de sustancia activa se mezcla íntimamente con la tierra. Aquí prácticamente no tiene importancia la concentración de 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 se llena en tiestos y éstos se dejan reposar a temperatura ambiente.

15

Después de 24 horas se colocan los insectos de ensayo en la tierra tratada y después de otros 2 hasta

20

7 días se determina en porcentos el grado de eficacia de la sustancia activa contando los insectos de ensayo muertos y vivos. El grado de eficacia es de un 100% cuando todos los insectos de ensayo están muertos, es de un 0% cuando siguen viviendo la misma cantidad de insectos de ensayo como en el control sin tratar.

En este ensayo muestran, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de obtención una eficacia superior en comparación con el estado de la técnica: 1.

#### EJEMPLO B

Ensayo de concentración límite/Efecto sistémico por la raíz.

Insecto de ensayo: Larvas de *Pahedon cochleariae*

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

Para la obtención de un preparado de sustancia activa adecuado se mezclan 1 parte en peso de sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente, se agrega la cantidad mencionada 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 importancia la concentración de 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 éstos se plantan con repollo (*Brassica oleracea*). La sustancia activa puede ser recogida así de la tierra por las raíces de las plantas y transportada a las hojas.

5                    Para la demostración del efecto sistémico por la raíz se infectan después de 7 días exclusivamente las hojas con los animales de ensayo arriba mencionados. Después de otros 2 días se efectúa la evaluación mediante contado o estimado de los animales muertos. De los números de muertes  
10 se deriva el efecto sistémico por la raíz de la sustancia activa. Este es de un 100% cuando todos los animales de ensayo se han muerto y de un 0% cuando siguen viviendo la misma cantidad de insectos de ensayo como en el control sin tratar.

15                    En este ensayo 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 de concentración límite/Efecto sistémico por la raíz.

20                    Insecto de ensayo: *Myzus persicae*.

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 mezclan 1 parte en peso de sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente, se agrega la can-

tividad mencionada 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 importancia la concentración de 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 éstos se plantan con repollo (*Brassica oleracea*). La sustancia activa puede ser recogida así de la tierra por las raíces de las plantas y transportada a las hojas.

Para la demostración del efecto sistémico por la raíz se infectan después de 7 días exclusivamente las hojas con los animales de ensayo arriba mencionados. Después de otros 2 días se efectúa la evaluación mediante contado o estimado de los animales muertos. De los números de muertes se deriva el efecto sistémico por la raíz de la sustancia activa. Este es de un 100% cuando todos los animales de ensayo se han muerto y de un 0% cuando siguen viviendo la misma cantidad de insectos de ensayo como en el control sin tratar.

En este ensayo 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 D

Ensayo con Doralis (efecto sistémico)

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 y la cantidad mencionada de emulsionante y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

10                   Con cada vez 20 cc del preparado de sustancia activa de la concentración deseada se riegan plantas de judias (Vicia faba) que están fuertemente atacadas por el pulgón negro de la judia (Doralis fabae), de manera que el preparado de sustancia activa penetre en el terreno sin  
15                   humectar el brote. La sustancia activa es recogida por las raíces y conducida hacia el brote.

Después del tiempo deseado se determina el grado de muertes en %. Aquí significa 100% que se mataron todos los pulgones; 0% significa que no se mató ningún pulgón.

20                   En este ensayo muestran, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de obtención una eficacia superior en comparación con el actual estado de la técnica: 1.

EJEMPLO E

Ensayo con Laphygma

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 señalada de emulsionante y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

10                    Hojas de repollo (Brassica oleracea), se tratan por inmersión en el preparado de sustancia activa de la concentración deseada, y se infestan con larvas de Laphygma frugiperda, mientras las hojas aún están húmedas.

15                    Después del tiempo deseado se determina el grado de muertes en porcentos. Aquí significa 100% que se mataron todas las larvas; 0% significa que no se mató ninguna larva.

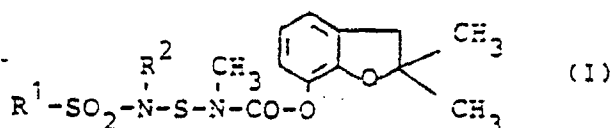
                    En este ensayo muestran, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de obtención un efecto superior en comparación con el actual estado de la técnica:

20                    1, 2.

                    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  
25                    cuanto no alteren su principio fundamental.

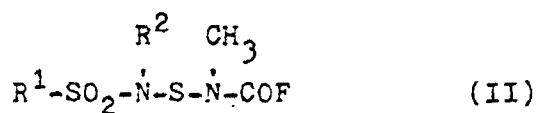
REIVINDICACIONES

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

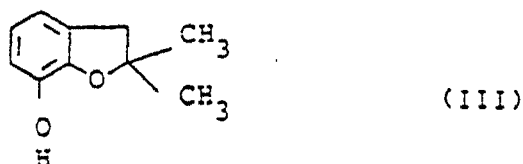


5 donde  $R^1$  significa alquilo con 1-8 átomos de carbono, de cadena recta o ramificada, en caso dado sustituido por halógeno, nitrilo ó nitro, ó cicloalquilo con 3-7 átomos de carbono, en caso dado sustituido por halógeno, nitrilo ó nitro, y  $R^2$  significa alquilo con 1-12 átomos de carbono, de cadena recta o ramificada, ó cicloalquilo con 3-7 átomos de carbono, caracterizado porque fluoruros de ácido carbámico de fórmula (II)

10



15 donde  $R^1$  y  $R^2$  tienen el significado arriba indicado, se hacen reaccionar con 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranol de fórmula (III)



en caso dado en presencia de un aceptor de ácido y/o de un

diluyente.

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

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

Madrid, 22 ABR. 1983

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. M. GOMEZ ACEBO Y POMER  
P. P. Firmado J. Suarez Diaz

