

8 MAY. 1963

P.- 24.235.-

US 3.009.855



286349

286349

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INTRODUCCION

formulada el 23 de marzo de 1963, con el núm. 286.349

en

ESPAÑA

por DIEZ años

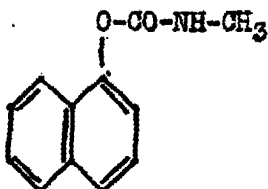
a nombre de UNION CARBIDE CORPORATION, entidad norteamerica, establecida en 270 Park Avenue, Nueva York, N.Y., - Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO DE PREPARAR N-METILCARBOMATO DE 1-NAFTILO".-

Este invento se refiere a un nuevo compuesto químico y a composiciones insecticidas que le contienen.

El compuesto de este invento puede representarse -- por la fórmula:

5



286349



1963

y se designa con el nombre de 1-naftil N-metilcarbamato.

El compuesto de este invento puede prepararse, de un modo general, haciendo reaccionar 1-naftol con fosgeno para formar el correspondiente cloroformiato y haciendo reaccionar el cloroformiato con una amina primaria para formar el correspondiente carbamato y HCl. Si se desea, puede emplearse naftóxido sódico en lugar de 1-naftol, en cuyo caso el producto de reacción es NaCl en lugar de HCl. En la formación de cloroformiato, el fosgeno se disuelve en tolueno o benceno u otro disolvente orgánico adecuado y luego se añade sobre la solución acuosa del hidroxicompuesto o su sal sódica a una temperatura comprendida entre unos -30°C y 20°C. La reacción es ligeramente exotérmica de manera que generalmente se necesita enfriar externamente. El cloroformiato se separa en la fase orgánica que se separa de la fase acuosa, que lleva el cloruro sódico o el cloruro de hidrógeno. El cloroformiato puede aislarse luego por destilación o emplearse sin nueva purificación.

La reacción en la que interviene la adición del cloroformiato a la amina se realiza en presencia de disolventes de la amina, por ejemplo, agua o dioxano. La temperatura de reacción está comprendida, preferiblemente, entre los límites de 10°C y 50°C. Por debajo de 10°C. la reacción transcurre normalmente pero con una velocidad demasiado lenta, y por encima de 50°C., la velocidad de reacción es tan rápida que pueden producirse pérdidas de amina de bajo punto de ebullición y puede originarse alguna descomposición.

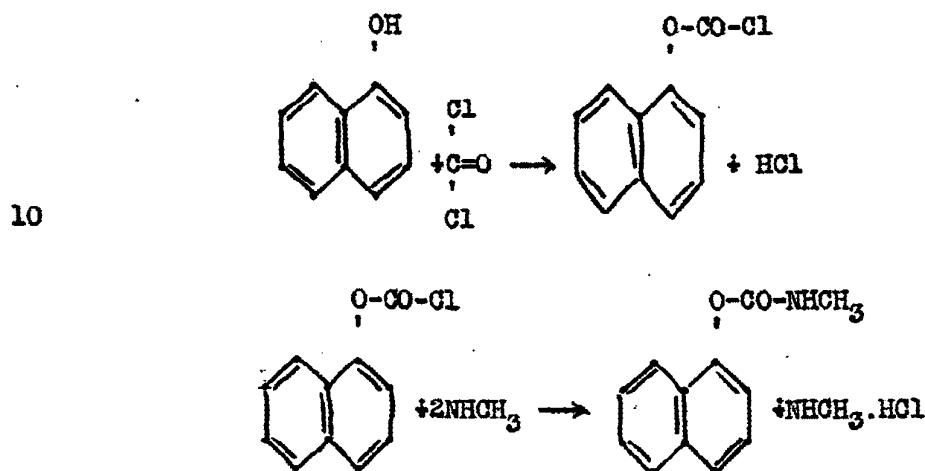
El producto de este invento es un sólido cristalino

286349



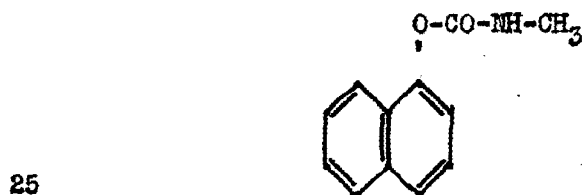
que puede aislarse por filtración o por centrifugación, y secarse.

Las reacciones arriba descritas pueden representarse por las ecuaciones generales siguientes, en las que R es alcoholo bajo:



A continuación se da el siguiente ejemplo a título ilustrativo:

20 EJEMPLO I. - PREPARACION DE 1-NAFTIL N-METILCARBAMATO



30 Siguiendo el procedimiento general, se preparó 1-naftil N-metilcarbamato obteniendo primero 1-naftóxido sódico haciendo reaccionar una mezcla de 144 partes de 1-naftol, 400 partes de agua y 44 partes de hidróxido sódico a 852 C

286349



durante una hora y enfriando luego a 20°C. Después se aña
dió gota a gota una mezcla de 96 partes de fosgeno y 500
partes de tolueno. Después de la adición del fosgeno, se
agitó la mezcla de reacción a 25°C. durante una hora. La -
5 fase orgánica de la mezcla de reacción se separó de la so-
lución salina y se destiló. El cloroformiato de l-naftil -
hierve a 96°C-100°C. a 2 mm de Hg.

Se preparó l-naftil N-metilcarbamato añadiendo len-
tamente 103 partes de cloroformiato de l-naftilo sobre --
10 una mezcla de 100 partes de una solución al 39 por ciento
en agua, de metilamina y 100 partes de agua a 25°C. Des-
pués de la adición del cloroformiato de l-naftilo se agi-
tó la mezcla de reacción a 25°C. durante una hora. El só-
lido separado se filtró, se lavó con agua y se secó. El -
15 l-naftil N-metilcarbamato es un sólido blanco cristalino
que funde a 142°C. Análisis elemental: Carbono encontra-
do, 71,2%; teórico, 71,6%; hidrógeno encontrado 5,6%; teó-
rico, 5,5 por ciento.

El compuesto del presente invento es útil como in--
20 secticida. Es efectivo contra muchos insectos diferentes,
tiene una acción residual que dura mucho tiempo, es compa-
tible con los mitocidas, fungicidas, insecticidas y agen-
tes auxiliares corrientemente empleados y es mucho menos
tóxico que muchos insecticidas corrientemente empleados.

25 En la siguiente serie de experimentos, se evaluó co-
mo insecticida el compuesto número 1, que representa el -
presente invento. Se ensayaron los compuestos números 2-9
como comparación.

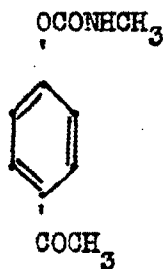
Nº 1.- l-naftil N-metilcarbamato (punto de fusión, (P.F.)
30 = 142°C.)



286349

- Nº 2.- 1-naftil N,N-dibutilcarbamato) punto de ebullición
(P.E.) = 184°C. a 1,5 mm Hg).
- Nº 3.- 1-naftil N-(N',N'-dimetilamino) etilcarbamato (P.E.)
= 158-164°C. a 3 mm. Hg).
- 5 Nº 4.- 1-naftil N-1-naftilcarbamato (P.F.) = 260°C.)
- Nº 5.- 1-naftil N-(alfa-metil)bencilcarbamato (P.F. = 125°C.)
- Nº 6.- Para-acetilfenil N-metilcarbamato (P.E. = 130-135°C.
C. a 3 mm Hg):

10



15

- Nº 7.- Fenil-N,N-dimetilcarbamato (P.F. = 45°C.)
- Nº 8.- Para-terciario butil fenil-N,N-dimetilcarbamato --
(P.E. = 110°C. a 15 mm Hg).
- 20 Nº 9.- 2,3,5-trimetil fenil -N-fenilcarbamato (P.F. = 175-
-176°C.)

25 En una serie de ensayos de los compuestos que figuran en la lista anterior, se eligió la larva del escarabajo del frijol (*Epilachna varivestis* Huls) como insecto de ensayo representativo y la judía Tendergreen como planta de ensayo representativa. Se prepararon suspensiones acuosas de los compuestos números 1 a 9, a razón de 0,25 gramos del compuesto disueltos en 10 mililitros (10 por ciento del volumen final de la suspensión) de acetona en la -

30

286349



que se habían disuelto 0,025 gramos (10 por ciento del --
peso del compuesto) de un agente emulsificante y humectan
te no iónico, cuya solución se añadió sobre suficiente --
agua para dar 100 ml. de la suspensión por agitación. El
5 emulsificador específico empleado fue "Tergitol Dispersant
NFX", marca registrada de un alcohol fenil polietilenogli
coléter no iónico. Las suspensiones así preparadas y con
teniendo 0,25 por ciento del producto químico se rociaron
sobre las plantas de judías hasta que se derramaba por ex
10 ceso, estando las plantas de judías sobre una placa gira
toria de manera que se rociasen todas las partes de las -
plantas. Después de que estaban secas las plantas (aproxi
madamente una hora después del rociado) se infestaba cada
planta con larvas de escarabajo de frijol de cuarta muda
15 y luego se encerraba la porción hojosa de la planta y las
larvas en una jaula de malla de alambre esférica; y, al -
cabo de 72 horas de la infestación, se observaba el daño
causado en el follaje por las larvas que se alimentaban.
El resultado de los ensayos se da a continuación en la ta
20 bla I.

TABLA I

	<u>Compuesto número</u>	<u>Escarabajo de frijol, clasificación 72 horas</u>
25	1	A
	2	C
	3	E
	4	E
	5	E
30	6	E

286349



TABLA I. (continuación)

<u>Compuesto número</u>	<u>Escarabajo de frijol clasificación 72 horas</u>
7	E
8	E
9	E

La clasificación de las letras que figuran en la Tabla I es:

A=control excelente; poca alimentación (menos de 10% de follaje consumido)

C=control regular; alimentación moderada (10-50% del follaje consumido)

E=control pobre; alimentación intensa (51-100% de follaje consumido).

También se hicieron ensayos sobre adultos de escarabajo de frijol de una manera análoga a la de los ensayos arriba descritos, empleando concentraciones variables del Compuesto número 1 y de un insecticida conocido (rotenona). Se anotó la muerte del escarabajo adulto y se representó gráficamente y se encontró que la cantidad de agente tóxico que daba una mortalidad de 95% (DL_{95}) era de 1,3 y 15,0 miligramos de agente tóxico en 100 mililitros de suspensión, para Compuesto número 1 y rotenona, respectivamente.

Se realizaron también ensayos con el áfido del haba (*Aphis fabae* Scop.), empleando los compuestos que figuran en la lista de la Tabla II. Para el ensayo sobre el áfido del haba, se infestaron plantas de mastuerzo desarrolladas en pequeños tiestos de barro, con unos 100-150 áfidos, y luego se rociaron de la manera anteriormente descrita con composiciones de rociado que contenían 0,25 gramos del com

286349



5 puesto a ensayar, 10 mililitros de acetona, 0,025 gramos
de "Tergitol Dispersant NPX" y agua hasta hacer 100 mili-
litros. Después del rociado, los tiestos se colocaron --
por ambos lados en una cubeta de Petri sobre una pieza -
de papel blanco que se había rayado previamente en cua--
drados para facilitar el recuento. El papel se rodeó de
una circunferencia de cola de algas para evitar que se -
escapasen los insectos examinados. Se hicieron recuentos
de los insectos que caían en el papel y de los que queda
10 ban sobre la planta 24 horas después de aplicar el rocía-
do.

TABLA II

	<u>Compuesto número</u>	<u>Afido de haba Clasifi- cación 24 horas</u>
15	1	A
	2	C
	3	E
	4	E
	5	E
20	6	E
	7	E
	8	E
	9	E

25 La clasificación de las letras que figuran en la Tabla II
es:

A=Control excelente (80-100% mortalidad)

C=Control regular (30-79% mortalidad)

E=Control pobre (0-29% mortalidad)

30 El compuesto número 1 se sometió también a un ensa-

286349



yo de fitotoxicidad en campo sobre las plantas representativas de maíz, habas, tomates, coles y brécol. Para este fin, se prepararon polvos que contenían 2,5 y 5,0 partes del Compuesto número 1 en suficiente cantidad de vehículo inerte en forma de partículas para dar 100 partes en peso. El vehículo empleado era una pirofilita finamente dividida, como representativa de vehículos inertes tales como tierra de infusorios, arcilla, talco, pómez, bentonita, tierra de diatomáceas, harina de semilla de algodón, harina de cáscara de nuez, etc., Se prepararon también suspensiones acuosas del Compuesto número 1 a partir de un polvo mojable constituido por 25 partes en peso de Compuesto número 1 en cantidad suficiente de vehículo inerte en forma de partículas y agente humectante para dar 100 partes en peso. Las suspensiones acuosas se formularon de manera que contuvieran 1,8l; 0,90 y 0,45 Kg. del polvo humectable por cada 378 litros de agua. Se hicieron tres aplicaciones del polvo y suspensiones de Compuesto número 1 a intervalos de 10 días, aproximadamente. Se aplicaron los polvos de manera que se consiguiera una cobertura completa del follaje y las suspensiones acuosas se rociaron sobre las plantas hasta que se derramaban por exceso. Se hicieron anotaciones de fitotoxicidad a los siete días después de cada aplicación del rociado y el polvo. Se observó fitotoxicidad ligera en las plantas de habas tratadas con la dosis de 1,8l Kg. de Compuesto nº 1 después de la tercera aplicación; las dosis más bajas de aplicación en habas no acusaron fitotoxicidad. No hubo fitotoxicidad en ningún momento en ninguna de las plantas de coles, brecol, maíz o tomate ro-

33349



ciadas o espolvoreadas con Compuesto nº 1.

El compuesto nº 1, 1-naftil N-metilacarbamato, es -
un insecticida particularmente eficaz, que reúne varias -
propiedades convenientes. Su amplio espectro de actividad
su prolongada acción residual, y su eficacia contra insectos
que son resistentes a muchos tipos comunes de insecti-
cidas, y su baja toxicidad para los mamíferos le hacen --
uno de los insecticidas más notables que hasta ahora se -
han producido. Es tóxico, por ejemplo, para áfidos de ha-
ba, "armyworms" (Cirphis), escarabajos de frijol, cucara-
chas alemanas, gorgojo del arroz, escarabajo confuso de -
la harina, oruga de las tiendas del Este, cucaracha ameri-
cana, chinche de vengetésigo y escarabajo de la patata de
Colorado.

El agente tóxico e insecticida de que aquí se tra-
ta, es decir, el compuesto de este invento, no es afecta-
do desfavorablemente por aditivos y agentes auxiliares --
adecuados, por ejemplo, albúmina de sangre o leche desna-
tada, ni tampoco son afectadas las propiedades fitotóxi-
cas del insecticida por tales agentes. Sin embargo, el --
agente tóxico en cuestión no se aplica, preferiblemente,
a plantas en solución en disolventes no volátiles, por --
ejemplo, aceites del tipo que son por sí mismos fitotóxi-
cos, aunque pueden emplearse dichas soluciones aceitosas
para tratar papel, cartón, etc. Es una característica del
invento la de que el agente tóxico a que aquí se hace re-
ferencia es tan inerte desde el punto de vista químico --
que no reacciona con los diversos agentes ni tampoco reac-
ciona químicamente con el follaje o con otras partes de -
la planta o la semilla, con o sin agentes aditivos, de --

286349



una manera perjudicial.

Para aplicación a aquellas partes de la planta que están por encima del suelo, el agente tóxico se aplica - preferiblemente en rociados con base de agua, conteniendo los rociados el agente tóxico en estado finamente dividido, obteniéndose fácilmente este estado mediante mezclado de una solución del agente tóxico en un disolvente acuoso soluble, por ejemplo acetona, en un volumen mayor de agua después de lo cual el agente tóxico se retira de la solución en estado sustancialmente coloidal finamente dividido. En el rociado final, la acetona está presente -- únicamente en cantidad mínima, y esta cantidad se volatiliza rápidamente a medida que se seca el rociado. Cuando el agente tóxico se emplea como insecticida en tratamientos de granos o semillas, puede aplicarse sobre el grano o las semillas en forma de polvo, preferiblemente con un agente auxiliar adhesivo, volteándole simplemente con -- las semillas o el grano. Para obtener un polvo, ya sea -- un concentrado o una composición diluida, que tenga el -- agente tóxico en forma de división extremadamente fina o una solución del agente tóxico en un disolvente volátil, puede mezclarse en un extendedor en partículas, por ejemplo talco o un agente auxiliar adhesivo, y luego secarse. La volatilización del disolvente deposita el agente tóxico sobre el extendedor en partículas de tamaño sustancialmente coloidal. Puede ser necesaria una nueva molienda para obtener partículas de tamaño conveniente. Pueden prepararse también composiciones de rociado acuosas moliendo los agentes tóxicos en agua para hacer una dispersión concentrada, o incluso con una cantidad de agua tan

286349

-8-



pequeña que se forme una pasta, que se incorpora luego -
en el momento del empleo con suficiente agua adicional -
para dar un rociado en el que el agente tóxico tiene la
concentración deseada. Los concentrados, bien sea en for
5 ma de soluciones, bien de suspensiones acuosas concentra
das, pastas o polvos, pueden contener otros componentes
del rociado que se consideren convenientes, tales como -
por ejemplo, sulfato de nicotina u otros insecticidas o
fungicidas.

10 Los concentrados, a partir de los cuales han de --
prepararse los rociados acuosos o los polvos finales, --
contienen preferiblemente entre 10 y 70 partes en peso -
del agente tóxico con suficiente material adicional, iner
te o activo, (por ejemplo un insecticida de contacto o un
15 fungicida) para hacer 100 partes en peso. Los rociados o
polvos finales se preparan añadiendo una cantidad conve
niente de material adicional incluyendo materiales iner
tes, y tales aditivos, por ejemplo, sulfato de nicotina u
otro insecticida o fungicida, según se desee en la compo
20 sición de rociado o polvo, y según la costumbre del agri
cultor, de manera que, cuando las plantas cultivadas es--
tán totalmente espolvoreadas o rociadas, los agentes tóxi
cos de que aquí se trata se aplican a dosis comprendidas
entre 0,014 Kg. y 22,67 Kg. de agente tóxico activo. Tan
25 to en el caso de que el agente tóxico se aplique en formu
laciones en polvo como en rociados acuosos, se aplicá pre
ferentemente en forma finamente dividida. En general, se
prefieren los rociados acuosos preparados mezclando una -
solución del agente tóxico en agua, ya que el agente tóxi
30 co precipita en el agua en forma sustancialmente coloidal,



y cuando se aplica una papilla o suspensión de esta clase a la planta, el follaje de la planta está cubierto totalmente pero de modo adecuado con el agente tóxico, y las partículas minúsculas del agente tóxico se alojan firmemente en las irregularidades de la superficie de la planta de manera que el agente tóxico no es desalojado por la lluvia ni al doblarse la planta por la acción del viento. Los rociados satisfactorios para empleo general contienen desde 0,22 Kg. a 1,81 Kg. aproximadamente del agente tóxico que se quiere aplicar por cada 0,4047 Ha.

Si se desea, pueden emplearse agentes emulsificantes o agentes de suspensión. En general, si el mecanismo de rociado tiene dispositivos para agitar continuamente las composiciones de rociado, no se necesita emplear agente emulsificante, o sólo se necesita una pequeña cantidad del mismo, pero, si se quiere mantener los agentes tóxicos en suspensión durante varias horas sin agitación, conviene una mayor cantidad de agente emulsificante. La cantidad de agente emulsificante está comprendida preferiblemente entre 1 Kg. y 10 Kg., aproximadamente, por cada 100 Kg. de agente tóxico, pero se emplea preferiblemente una cantidad de agente emulsificante tan pequeña como sea compatible con las características de emulsión deseadas del rociado, de manera que la lluvia no vuelva a emulsificar el agente tóxico después de aplicado a la planta y le arrastre de ésta por una acción de lavado.

Para empleo general, el agente tóxico se aplica como dispersión acuosa homogénea usando agentes tensoactivos. Estos agentes hacen que el material tóxico se dispersa fácilmente en agua dando los rociados acuosos. Los

286349



agentes tensoactivos empleados pueden ser aniónicos, cationicos o no iónicos y comprenden, por ejemplo, aceites de petróleo, vegetales y animales sulfonados, sulfato de laurilo y sodio, monoestearato de glicerol, productos de condensación de óxido de etileno con octilfenol, bromuro de laurilpiridinio y cloruro de cetildimetilbencilamonio. El agente tensoactivo puede comprender desde uno por ciento hasta quince por ciento en peso del concentrado.

El insecticida de que aquí se trata impide el ataque de los insectos sobre las plantas u otros materiales en los que se aplica el insecticida, y posee una elevada toxicidad residual. Con relación a las plantas, tiene un gran margen de seguridad, ya que, cuando se emplea en -- cantidad suficiente para matar o repeler los insectos, - no quema ni daña a la planta y resiste la acción de la in-
temperie, incluyendo en esta acción el arrastre causado por la lluvia, la descomposición por luz ultravioleta, - la oxidación o la hidrólisis en presencia de humedad, o por lo menos, rebaja estos fenómenos de descomposición, oxidación e hidrólisis según rebajan materialmente las - características insecticidas convenientes del agente tóxico o comunican características indeseables, por ejemplo, fitotoxicidad, al agente tóxico, Como se ha indicado anteriormente, el agente tóxico es tan inerte desde - el punto de vista químico que es compatible con cualquier otro de los constituyentes, sustancialmente, de la composición de rociado. La baja solubilidad acuosa del agente tóxico permite su empleo en el terreno sobre semillas o sobre las raíces de plantas sin producir daños en las semillas, en las raíces o en las plantas por inhibición y -

286349



absorción por la raíz y tiene una toxicidad tan baja para los mamíferos, que cuando se aplica el follaje de una planta, o a las partes de la misma que están por debajo de la superficie del suelo, por ejemplo, tubérculos, etc. no se ocasionan daños a las personas o a los animales que consuman las plantas, aunque, con relación a los insectos, mata donde los insectos lo toman, bien sea a través del alimento, o bien, como sucede en el caso de larvas de mosquito, a través de absorción del medio ambiente.

10

N O T A

Los puntos de invención, propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los siguientes:

19. - Un procedimiento de preparar N-metilcarbamato de l-naftilo, que es un compuesto útil como insecticida, que comprende las operaciones de hacer reaccionar l-naftol con fosgeno para formar el correspondiente cloroformiato, y hacer reaccionar dicho cloroformiato con metilamina para formar el compuesto deseado.

22. - Un procedimiento de preparar composiciones insecticidas, que comprende mezclar N-metilcarbamato de l-naftilo con un vehículo inerte.

32. - Un método de preparar un material pulverizable insecticida a base de agua, que comprende mezclar una solución de N-metilcarbamato de l-naftilo en un disolvente soluble en agua con un volumen de agua mayor.

42. - Un método de preparar polvos insecticidas, -

286349



que comprende mezclar N-metilcarbamato de l-naftilo con un vehiculo seco en formas de particulas.

52. - Un método de exterminar insectos, que comprende someterlos a dosis letales de N-metilcarbamato de l-naftilo.

62. - Un método según el punto 5, que comprende someter los insectos a dosis letales de una composición insecticida que contiene N-metilcarbamato de l-naftilo.

72. - Un método de proteger una zona contra insectos, que comprende tratar la zona a proteger con cantidades de N-metilcarbamato de l-naftilo efectivas desde el punto de vista insecticida.

82. - Un procedimiento de preparar N-metilcarbomato de l-naftilo.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de dieciseis hojas, escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

8 MAY. 1963

P.A.

Alberto de Euzkadi