

PATENTE DE INVENCION

=====
Le A 8857-Sp.

314683



Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento para la obtención de ésteres del
ácido fenil-N-metil-carbámico"

- - - - -

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad alemana, residente en
Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

- - - - -

La presente invención se refiere a ésteres del ácido fenil-N-metil-carbámico que muestran propiedades insecticidas así como a un procedimiento para su obtención.

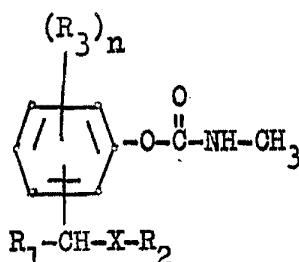
5. Ya es conocido que los ésteres del ácido



314683 -2-

carbamínico tienen propiedades insecticidas. Algunos ésteres del ácido carbamínico han logrado ya una considerable importancia práctica como insecticidas. Entre los ésteres del ácido carbamínico más importantes y eficaces se encuentra el éster del ácido α -naftil-N-metil-carbamínico así como el éster del ácido 1-isopropilo-3-metil-pirazolil-(5)-N-dimetil-carbamínico.

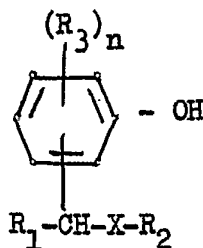
Se ha descubierto ahora que los nuevos ésteres del ácido fenil-N-metil-carbamínico de fórmula



(I)

10. donde X significa oxígeno o azufre, R_1 hidrógeno o un resto alquílico con 1 - 4 átomos de carbono, R_2 y R_3 restos alquílicos con 1 - 4 átomos de carbono y n es 0, 1 ó 2, tienen fuertes propiedades insecticidas.

También se ha descubierto que los ésteres del ácido fenil-N-metilcarbamínico según la fórmula (I) se obtienen si un fenol de fórmula



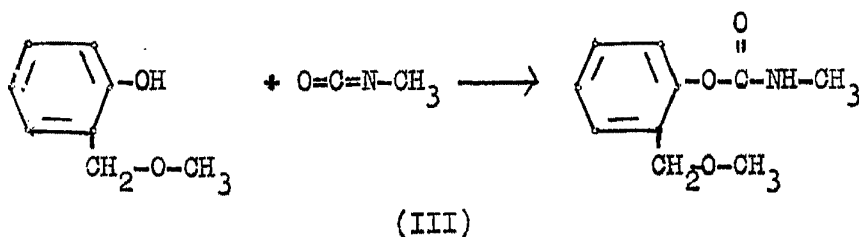
(II)



donde X, R₁, R₂, R₃ y n tienen el mismo significado arriba indicado, se hace reaccionar con isocianato metílico.

5. Sorprendentemente muestran los carbamatos según la presente invención una eficacia insecticida considerablemente superior que los carbamatos hasta ahora conocidos para la misma finalidad.

10. A continuación se describe con más detalle el procedimiento de fabricación. El transcurso de la reacción se puede representar mediante el siguiente esquema de fórmulas, si como material de partida se emplea el 2-metoxi-metilfenol:



15. La reacción se puede efectuar en un disolvente inerte. Para ello son adecuados por ej. los hidrocarburos, tales como la bencina y el benceno, pero también el éter tal como el dioxano. Sin embargo, también es posible hacer reaccionar los componentes directamente bajo ausencia de disolventes. La reacción se acelera mediante la adición de un amina terciaria, tal como una amina trietilica. Las temperaturas de reacción se pueden variar en un amplio margen. Por lo
20. general se trabaja entre 0 y 150°C.

Los materiales según la presente invención



muestran, con reducida toxicidad para los animales de sangre caliente y fitotoxicidad, fuertes efectos insecticidas. Los efectos se presentan con rapidez y se mantienen largo tiempo. Por esta razón se pue-

5. den emplear con buen éxito para combatir los dafinos insectos chupadores o mordedores y los dípteros.

Entre los insectos chupadores se encuentran esencialmente los pulgones, tales como *Myzus persicae*, *Doralis fabae*, los *Aspidiotus hederae*, *Lecanium hesperium*, *Pseudococcus maritimus*; los tisanopteros, tales como *Hercinothrips femoralis*; las chinches, tales como *Piesma quadrata* y *Cimex lectularius*,

10. Entre los insectos mordedores se encuentran esencialmente las orugas, tales como *Plutella maculipennis*, *Lymantria dispar*; los coleopteros, tales como *Calandra granaria*, *Leptinotarse decemlineata*, pero también las clases que viven en el suelo, tales como los gusanos *Agriotes* sp. y larvas *Melolontha melotontha*, las cucarachas, tal como *Blattella germánica*, los ortop
15. teros, tales como *Gryllus domesticus*, las termitas, tales como las *Reticulitermes* los hymenopteros, tales como las hormigas.

- Los dípteros comprenden especialmente las moscas, tales como *Drosophila melanogaster*, la *Ceratitis capitata*, la Mosca doméstica y los mosquitos, tal como *Aedes aegypti*.

- Los materiales según la presente invención se pueden transformar también en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas, y granulados. Estas se obtienen

20 JUL. 1965



314683

-5-

- por ej. alargando los materiales activos con disolventes volátiles y/o materiales vehículo, en caso dado empleando medios de emulsión y/o dispersión, empleándose por ej. en el caso de utilizar agua como diluyente, en caso
5. caso dado disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Como materiales auxiliares entran esencialmente en consideración los disolventes, tales como los aromáticos (por ej. xilol, benceno), los aromáticos clorados (por ej. los clorobencenos), las parafinas
10. (por ej. las fracciones de petróleo crudo), los alcoholes (por ej. metanol, butanol), las aminas y derivados amínicos (por ej. amina etanólica, formamida dimetánica) y agua, materiales vehículo, tales como las harinas de rocas naturales (por ej. caolinas, arcillas,
15. talco, creta) y las harinas de rocas sintética (por ej. el ácido silícico altamente disperso, los silicatos); medios de emulsión, tales como los emulsionadores no ionógenos y aniónicos (por ej. el éster polioxietileno del ácido graso, el éter polioxietilénico del alcohol
20. graso, los sulfonatos alquílicos y los sulfonatos arílicos) y medios de dispersión tales como lignina, deslixiaciones sulfíticas y celulosa metálica.

Los materiales de la presente invención se pueden presentar en las formulaciones en mezcla con otros

25. materiales activos conocidos.

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

Los materiales activos se pueden emplear como

30. tales o en forma de sus formulaciones o en las formas



314683 -6-

de aplicación preparadas de ellas, tales como soluciones listas para el uso, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. La aplicación se efectúa por ej. mediante rociado, aspersión, gasificación, riego o esparcimiento.

5.

EJEMPLO A -

Ensayo LT_{100} para dípteros

Animales de ensayo: *Aedes aegypti*

Disolvente: acetona

10.

2 partes en peso de material activo se reciben en 1000 partes en volumen de disolvente. La solución así obtenida se diluye con ulterior disolvente a las concentraciones más reducidas deseadas.

15.

2,5 ml de solución de material activo se introducen con pipeta en un cuenco de Petri. Sobre el fondo del cuenco Petri se encuentra un papel de filtro con un diámetro de unos 9,5 cm. El cuenco Petri, se deja abierto hasta que el disolvente se haya evaporado totalmente. Según la concentración del material activo

20.

será distinta la cantidad de material activo por m^2 de papel de filtro. A continuación se introducen unos 25 animales de ensayo en el cuenco Petri y se cubre con una tapa de cristal.

25.

Se comprueba continuamente el estado de los animales de ensayo. Se determina el tiempo que es necesario para lograr un efecto 100% de "knock down".

30.

Los animales de ensayo, los materiales activos, las concentraciones de material activo y los tiempos necesarios para lograr un 100% de "knock down" se desprenden de la tabla siguiente:

314683

-7-



T A B L A

(Ensayo LT₁₀₀ para-dípteros)

Materiales activos	Animales de ensayo	Concentraciones de material activo % de solución	LT ₁₀₀
	Aedes aegypti	0,2 0,02 0,002 0,0002	60 Minutos 60 Minutos 180 3 Horas = 50 %
	" Aedes aegypti	0,2 0,02 0,002 0,0002	60 Min. 60 Min. 180 Min. > 3 Horas
	" Aedes aegypti	0,2 0,02 0,002 0,0002	60 Min. 60 Min. 180 Min. > 3 Horas
	" Aedes aegypti	0,2 0,02 0,002	60 Min. 180 Min. > 3 Horas
	" Aedes aegypti	0,2	180 Min. > 3 Horas
(conocido)			

314683 -8-



EJEMPLO B -

Ensayo con Plutella

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsionador: 1 parte en peso de éter alquilarilpoli-
glicólico

5.

Para la obtención de un preparado conveniente de material activo se mezcla 1 parte en peso de material activo con la cantidad indicada de disolvente que contiene la cantidad de emulsionador mencionada, y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

10.

Con el preparado de material activo, se rocían hojas de repollo (*Brassica oleracea* hasta estar húmedas como de rocío y se infestan con orugas *Plutella maculipennis*.

15.

Después del tiempo indicado se determina el grado de muertes en %. Significa 100% que se mataron todas las orugas, mientras que 0% indica que no se mató ninguna oruga.

20.

Los materiales activos, las concentraciones de material activo, los tiempos de evaluación y los resultados se desprenden de la tabla a continuación:

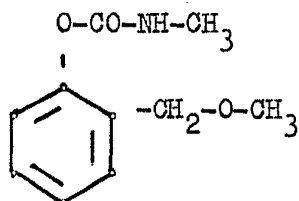
314683 -9-



T A B L A

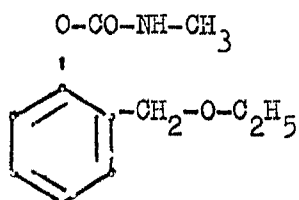
(Insectos dañinos a las plantas)

Material activo	Concentración de material activo en %	Grado de muertes en % después de 4 días
-----------------	---------------------------------------	---



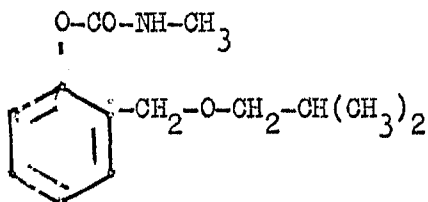
0,2
0,02

100
90



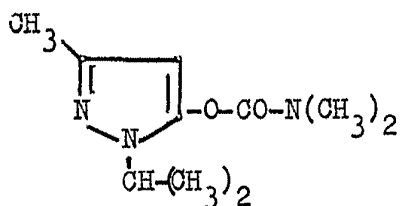
0,2
0,02

100
90



0,2
0,02

100
20



0,2
0,02

90
0

(conocido)



-10- 314683

EJEMPLO C -

Ensayo con pulgones (Myzus) (Efecto por contacto)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsionador: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

5.

Para la obtención de un preparado de material activo conveniente se mezcla 1 parte en peso de material activo con la cantidad de disolvente indicado que contiene la cantidad de emulsionador mencionada, y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

10.

Con el preparado de material activo se rocían hasta estar húmedas como de rocío plantas de repollo (*Brassica oleracea*) que están fuertemente infestadas por pulgones *Myzus persicae*.

15.

Después de los tiempos indicados se determina el grado de muertes en %. Aquí significan 100% que se mataron todos los pulgones, 0% significa que no se mató ningún pulgón.

20.

Los materiales activos, las concentraciones de material activo, los tiempos de evaluación y los resultados se desprenden de la tabla a continuación:

314683

-11-



T A B L A

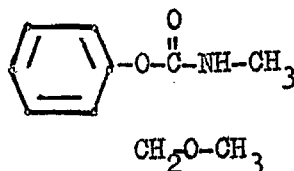
(Insectos dañinos a las plantas)

Materiales activos.	Concentraciones de material activo en %	Grado de muertes en % después de 24 horas
	0,2 0,02 0,002	100 100 90
	0,2 0,02	100 99
	0,2 0,02	100 60
	0,2	100
	0,2	80
<p data-bbox="539 2002 699 2033">(conocido)</p>	0,2	40



EJEMPLO 1 -

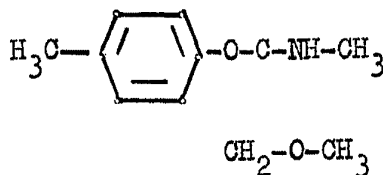
314683



5. Se disuelven 13,8 g (0,1 moles) de metil-2-oxi-bencil-éter en benceno anhidro y esta solución se mezcla primeramente con 6,3 g (0,11 moles) de isocianato metílico y a continuación con 3 gotas de amina trietilica. Se presenta reacción bajo calentamiento de la mezcla. Después de agitar durante dos horas a 50°C se enfría la solución bencénica a 0°C y el producto cristalizado se aísla y se recristaliza en ligroina. P.f. 50°C; rendimiento mínimo 90% de la teoría.

El metil-2-oxi-bencil-éter empleado como material de partida (p.e. 128-130°C/0 Torr) se obtiene mediante diazotación de metil-2-amino-bencil-éter y descomposición de la sal diazónica.

15. EJEMPLO 2 -

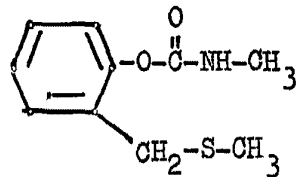


20. Bajo condiciones de reacción análogas al Ejemplo 1 se obtiene 15,2 g (0,1 moles) de metil-2-oxi-4-metil-bencil-éter y 6,3 g (0,11 moles) de isocianato metílico el correspondiente éster del ácido carbámico del p.f. 44 - 46°C en un rendimiento mínimo del 90% de la teoría.



314683

EJEMPLO 3 -



5. Bajo condiciones de reacción análogas a como descrito en el ejemplo 1 se obtiene de 17 g (0,1 moles) de metil-2-oxi-bencil-tioéter y 6,3 g (0,11 moles) de isocianato metílico el correspondiente éster del ácido carbamínico del p.f. 47 - 49°C en un rendimiento mínimo del 90% de la teoría.

10. El metil-2-oxi-bencil-tioéter empleado como material de partida se obtiene por descomposición de la correspondiente sal diazónica (véase ejemplo 1).

N O T A

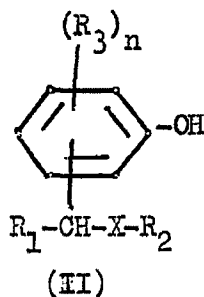
15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Alemania nº F 43.288 IVb/12 o de 27 de junio de 20. 1964, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTEN 25. CION DE ESTERES DEL ACIDO FENIL-N-METIL-CARBAMINICO";

314683 --14-



caracterizándose por lo siguiente:

- 1ª - Procedimiento para la obtención de ésteres del ácido fenil-N-metil-carbámico, caracterizado, porque se hace reaccionar un fenol de fórmula
- 5.



donde X significa oxígeno o azufre, R₁ hidrógeno o un resto de alquilo con 1 - 4 átomos de carbono, R₂ y R₃ restos de alquilo con 1-4 átomos de carbono y n es 0, 1 ó 2.

- 2ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la reacción se acelera por la adición de una amina terciaria, tal como una amina trietilica.
- 10.

3ª - Procedimiento para la obtención de ésteres del ácido fenil-N-metil-carbámico, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

25 JUN. 1965

Madrid,

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
AL. GOMEZ ACEBO Y MODELA,
c.p. Firmado: F. Hernández Ruiz