

317587



PATENTE DE INVENCION

Le A 9002-Sp

Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento para la obtención de carbamatos
insecticidas."

317587

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

=====

La presente invención se refiere a
4-(N,N-metil-alilamino)-fenil-N'-metilcarbamatos que
tienen propiedades insecticidas y acaricidas, así co
mo a procedimientos para su preparación.

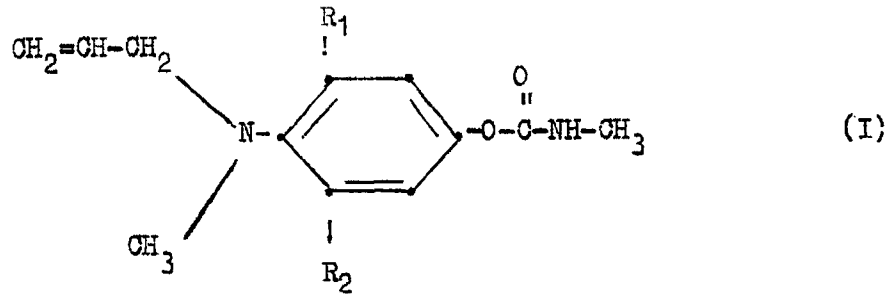
5. Los dialilamino --fenil-N-metilcarbamatos



317587

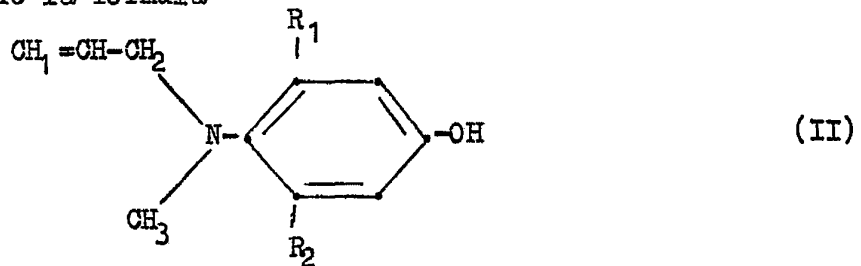
tienen efecto insecticida y acaricida. Particularmente eficaz se considera el 3,5-dimetil-4-dialilamino-fenil-N-metil carbamato (compárese la Patente francesa nº 1.329.856).

5. El objeto de la invención es preparar los 4-(N,N-metil-alilamino)-fenil-N'-metilcarbamatos de la fórmula



15. en la cual representan: R₁ un miembro del grupo consistente en metilo e hidrógeno, R₂ un miembro del grupo consistente en metilo e isopropilo, y en la cual siendo R₁ hidrógeno, R₂ significa isopropilo, tienen propiedades insecticidas y acaricidas muy fuertes.

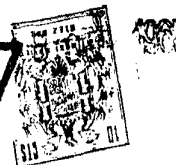
20. Los 4-(N,N-metil-alilamino)-fenil-N-metilcarbamatos de la fórmula I se obtienen de tal manera que, un fenol de la fórmula



en la cual R₁ y R₂ tienen los significados arriba indicados, se hace reaccionar con metilisocianato.

30. Los ésteres de ácido carbámico susceptibles de obtenerse según la invención, mostraron una eficacia plaguicida e insecticida más elevada que los ésteres de ácido car

- 3 -
317587

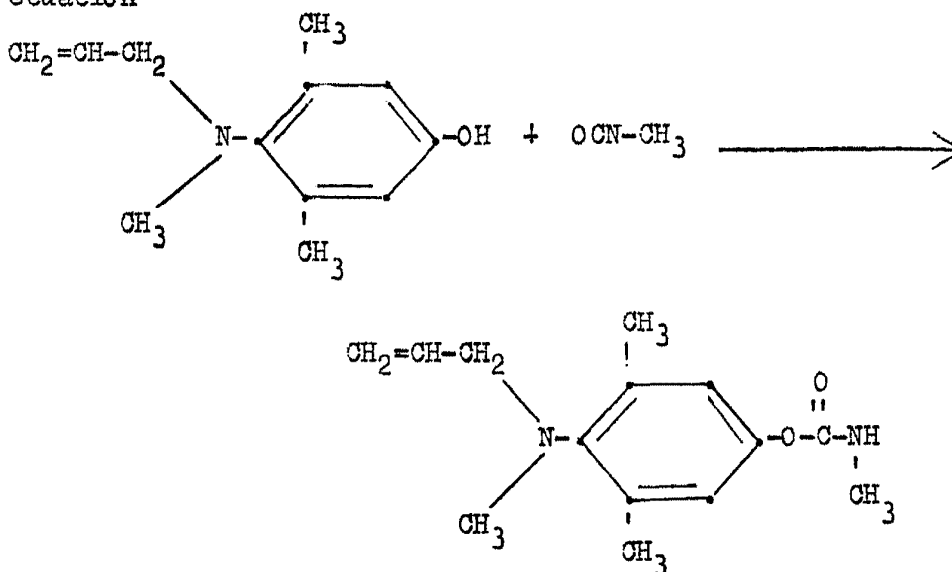


bámico anteriormente conocidos.

- Los fenoles aplicados como material de partida pueden ser preparados, si los correspondientes 4-aminofenoles se hacen reaccionar con sulfato dimetilico en solución acuosa primeramente sin adición de bases a temperaturas de 0° a +5° C. El monometilamino-fenol así obtenido entonces subsiguientemente puede hacerse reaccionar con bromuro de alilo a temperaturas de 0° a +60° C en solución acuosa que contiene NaHCO₃, para formar el compuesto 4-N,N-metilalilamino-fenílico.
- 5.
- 10.

A continuación se hace referencia más detallada al procedimiento de preparación de los carbanatos:

La reacción procede en correspondencia con la ecuación



- La reacción puede llevarse a cabo en un disolvente inerte. Para ello se prestan por ejemplo hidrocarburos, tales como bencina y benceno, pero también éteres, tales como dioxano. sin embargo, también es posible hacer reaccionar directamente el componente en ausencia de disolventes. La reacción es acelerada por adición de una amina terciaria por ejemplo
- 30.

317537.18



trietilamina. Las temperaturas de reacción pueden variar dentro de límites amplios. Por lo general, se trabaja entre 0° y 150°C.

- Las sustancias de acuerdo con el invento tienen, a una baja toxicidad para animales de sangre caliente y a una baja fitotoxicidad, efectos insecticidas y acaricidas fuertes. Su acción comienza rápidamente y es de larga duración. Por ello pueden ser aplicadas con buen resultado para combatir insectos dañinos que chupan y que muerden, dip-
5. teros, así como ácaros.
10.

- A los insectos chupantes pertenecen, en lo esencial, piojuelos, tales como el piojuelo de las hojas de durazneros, (*Myzus persicae*), el piojuelo negro de las hojas de chauchas (*Doralis fabae*); cochinillas, tales como *Aspidiotus hederæ*, *Lecanium hesperidum*, *Pseudococcus maritimus*;
15. tisanópteros, tales como *Hercinothrips femoralis*; y chinches, tales como *Piesma quadrata* y *Cimex lectularius*.

- A los insectos que muerden pertenecen, en lo esencial, orugas de mariposas, tales como *Plutella maculipennis*, *Lymantria dispar*; escarabajos, tales como gorgojos (*Calandra granaria*), el escarabajo de las patatas (*Leptinotarsa decemlineata*), pero también las especies que viven en el suelo, tales como *Agriotes* sp, y los gusanos blancos (*Melolontha melolontha*); cucarachas, tales como la cucaracha alemana (*Blattella germanica*); ortopteros, tales como el grillo (*Gryllus domesticus*); comejenes, tales como *Reticulitermes*; mimenópteros, tales como hormigas.
20.
25.

- Los dípteros comprenden particularmente las moscas, tales como la mosca de bagazo de manzanas (*Drosophila melanogaster*), la mosca de frutas del Mediterráneo (*Cera-
30.*



titis capitata), la mosca común (*Musca domestica*) y mosquitos, tales como *Aedes aegypti*.

- En cuanto a los ácaros, son de particular importancia los ácaros hiladores (*Tetranychidae*), tales como
5. el ácaro hilador común (*Tetranychus telarius*); el ácaro hilador de frutales (*Paratetranychus pilosus*); ácaros de agalla, tales como el ácaro de agalla del grosellero (*Eriophyes ribis*) y tarsonemidos, tales como *Tarsonemus pallidus*, y otros insectos.
 10. Las sustancias activas según el invento pueden ser elaboradas en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas formulaciones se preparan, por ejemplo, por dilución de las sustancias activas con disolventes y/o
 15. sustancias de vehículo, eventualmente con el empleo de emulsivos y/o dispersantes, pudiendo emplearse, por ejemplo en el caso de utilizarse el agua como diluyente, eventualmente disolventes orgánicos como disolventes auxiliares (compárese: *Agricultural Chemicals*, Marzo 1960, páginas 35 a 38).
 20. Cómo sustancias auxiliares entran en consideración esencialmente: disolventes, tales como aromatos (por ejemplo xilol, benzol), aromatos clorados (por ejemplo clorobenzoles), parafinas (por ejemplo fracciones de petróleo), alcoholes (por ejemplo metanol, butanol), aminas y derivados de aminas (por ejemplo etanclamina, dimetilformamida) y agua;
 25. sustancias de vehículo, tales como piedras naturales en polvo (por ejemplo caolines, arcillas, creta) y piedras sintéticas en polvo (por ejemplo ácido silícico altamente disperso, silicatos), emulsivos, tales como emulsivos no ionógenos y aniónicos
 30. (por ejemplo ésteres de polioxietileno y ácidos grasos, éte



res de polioxietileno y alcoholes grasos, sulfonatos alquílicos y arílicos) y dispersantes, tales como lignina y metilcelulosa.

5. Las sustancias activas según el invento pueden estar presentes en las formulaciones en mezcla con otras sustancias activas conocidas.

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

10. Las sustancias activas pueden ser aplicadas como tales, en forma de sus formulaciones o de las formas de aplicación de ellas elaboradas. La aplicación procede en forma usual, por ejemplo por rociada, pulverización, riego ó espolvoreo.

15. Las concentraciones de sustancia activa pueden variar dentro de límites amplios. Por lo general, se emplean concentraciones de sustancia activa de un 0,00001 % hasta un 20 %, preferiblemente de un 0,01 % hasta un 5 %.

EJEMPLO A

20. Prueba con orugas de Prodenia.

Disolvente: 3 partes por peso de acetona

Emulsivo: 1 parte por peso de éter alquilarilpoliglicólico.

25. Para obtener una preparación de sustancia activa apropiada, se mezcla una parte por peso de sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente que contiene la cantidad indicada de emulsivo, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

30. La preparación de sustancia activa es rociada sobre hojas de repollo (*Brassica oleracea*) hasta el estado

317587 - 7 -



húmedo de rocío y sobre las mismas entonces se colocan orugas de Prodenia Litura.

Al cabo de los tiempos indicados se determina el grado de exterminación en %, significando el 100 % que fueron matadas todas las orugas, un 0 % que no se mató ninguna oruga.

Las sustancias activas, las concentraciones de sustancias activas, los tiempos de evaluación y los resultados están resumidos en la siguiente tabla:

10.

TABLA

(Insectos dañinos para plantas)

Substancias activas.	Concentración de sustancia activa en %.	Grado de exterminación en % al cabo de 3 días.
----------------------	---	--

	0,1	100
	0,02	80
	0,004	45
	0,1	100
	0,02	0

EJEMPLO B

Prueba con piojuelos Myzus (acción por contacto).

30.

Disolvente: 3 partes por peso de acetona



Emulsivo: 1 parte por peso de éter alquilarilpoli-
glicólico.

5. Para obtener una preparación de sustancia ac-
tiva apropiada, se mezcla una parte por peso de sustancia
activa con la cantidad indicada de disolvente que contiene
la cantidad indicada de emulsivo, y se diluye el concentra-
do con agua hasta la concentración deseada.

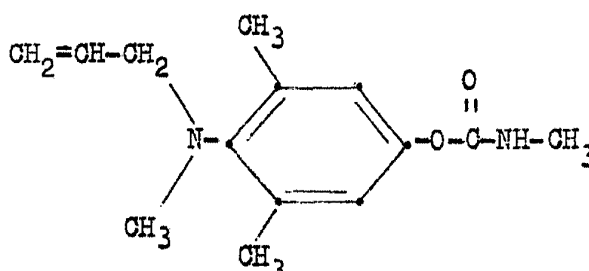
10. La preparación de sustancia activa es rociada
sobre plantas de repollo (*Brassica oleracea*) fuertemente
atacada por piojuelos de hojas de duraznero (*Myzus persicae*)
hasta el estado húmedo en que el líquido gotea.

15. Al cabo de los tiempos indicados se determina
el grado de exterminación en %, significando un 100 % que
todos los piojuelos fueron matados, y un 0 % que no se mató
ningún piojuelo.

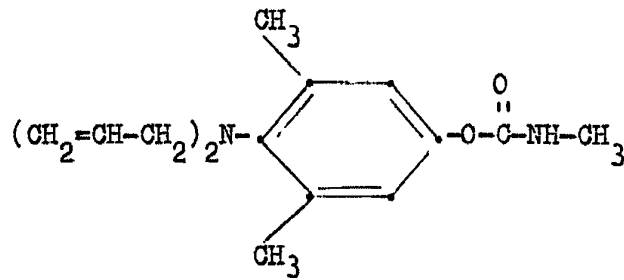
Las sustancias activas, las concentraciones
de las sustancias activas, los tiempos de evaluación y los
resultados surgen de la siguiente tabla:

TABLA

(Insectos dañinos para plantas)

Substancia activa.	Concentración de sustancia activa en %.	Grado de extermina- ción en % al cabo de 24 horas
	0,1 0,02 0,004	100 80 45

317587⁹



0,1 100
0,02 0

EJEMPLO C

Prueba letal PL₁₀₀ con dípteros

Animales de prueba: *Aedes aegypti*

Disolvente: acetona

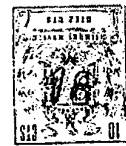
10. 2 partes por peso de sustancia activa son introducidas en 1000 partes por volumen de disolvente. La solución obtenida es diluida con una cantidad adicional de disolvente hasta las concentraciones más bajas deseadas.

15. Mediante una pipeta se disponen 2,5 ml de esta solución de sustancia activa sobre una placa de Petri, sobre cuyo fondo se encuentra un papel filtrante de un diámetro de aproximadamente 9,5 cm. La placa de Petri queda abierta hasta que se haya evaporado totalmente el solvente. Según la concentración de la solución de sustancia activa, difiere la cantidad de sustancia activa por centímetro cuadrado de papel filtrante. Subsiguientemente se introducen aproximadamente 25 animales de prueba en la placa de Petri y se cubre la placa con una tapa de vidrio.

20. Se controlorea continuamente el estado de los animales de prueba. Se determina el tiempo necesario para un efecto de exterminación al 100 %.

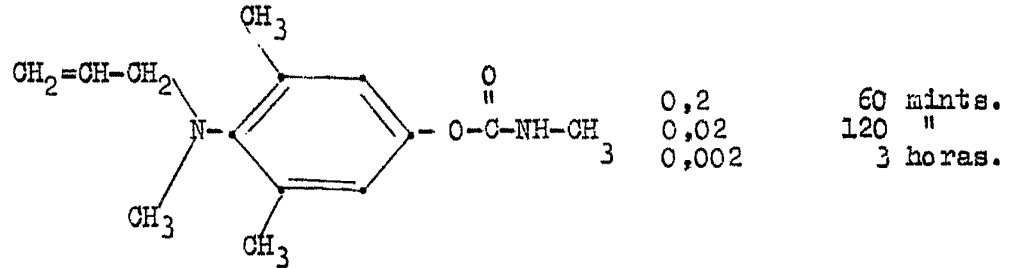
25. Animales de prueba, concentraciones de las sustancias activas y tiempos, en los cuales se tiene un efecto de exterminación al 100 %, surgen de la siguiente tabla:

30.

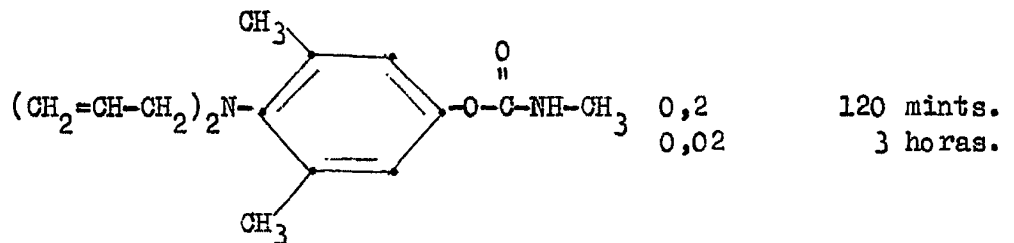


Substancia activa	Animales de prueba.	Concentraciones de substancias activas, solución al %.	Efecto de ex terminación en %.
-------------------	---------------------	--	--------------------------------

Aedes aegypti



Aedes aegypti



EJEMPLO D

Prueba con ácaros hiladores Tetranychus

Disolvente: 3 partes por peso de acetona

25.

Emulsivo: 1 parte por peso de éter alquil-
larilpoliglicólico.

Para obtener una preparación apropiada de substancia activa, se mezcla una parte por peso de substancia activa con la cantidad indicada de disolvente que contiene la cantidad indicada de emulsivo, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

25.

La preparación de substancia activa es rociada sobre plantas de chauchas (Phaseolus vulgaris) que tienen una altura de 10 a 30 cm hasta su estado mojado en que gotea el líquido. Estas plantas están atacadas considera-

30.



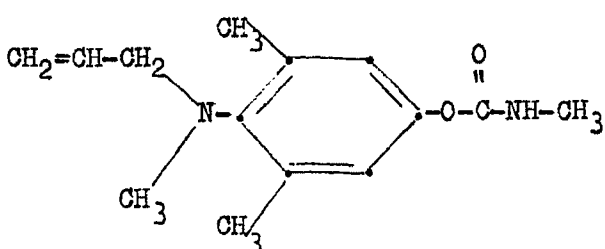
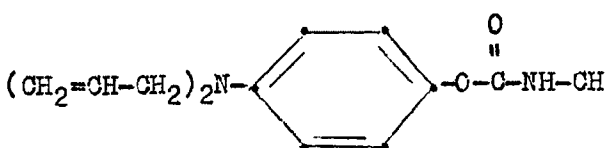
blemente por ácaros hiladores comunes (*Tetranychus urticae*) en todos sus estados de desarrollo.

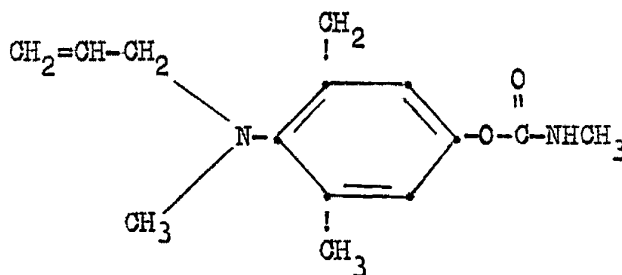
5. Según los tiempos indicados se determina la eficacia de la preparación de sustancia activa, por contarse los animales muertos. El grado de exterminación así obtenido se indica en %. El 100 % significa que fueron matados todos los ácaros hiladores, el 0 % significa que no se mató ningún ácaro hilador.

10. Las sustancias activas, sus concentraciones, los tiempos de evaluación y los resultados surgen de la siguiente tabla:

TABLA

(Insectos dañinos para plantas)

Substancias activas.	Concentración de sustancia activa en %.	Grado de exterminación en % al cabo de 8 días.
	0,1	100
	0,02	70
	0,004	0
	0,1	98
	0,02	0

EJEMPLO

10. 19,1 g (0,1 mol) de 3,5-dimetil-4-(N,N-metilalilamino)-fenol son disueltos en 50 ml de ligroina y mezclados con 6,3 g (0,11 moles) de metilisocianato y 3 gotas de trietilamina. Durante la reacción, la temperatura sube de 25°C hasta 45°C. Para completar la reacción, se calienta brevemente a 60°C y se deja en reposo durante la noche.
15. Entonces se lava la solución rápidamente primeramente con NaOH 2-normal fría y después con agua a que se agregaron algunas gotas de HCl. Se seca la solución con sulfato de sodio y, después de la adición de benzol, se elimina la mezcla de disolventes por destilación al vacío, quedando el carbamato como un aceite de color débilmente amarillo.
- 20.

El 3,5-dimetil-4-(N,N-metilalilamino)-fenol puede prepararse de la siguiente manera:

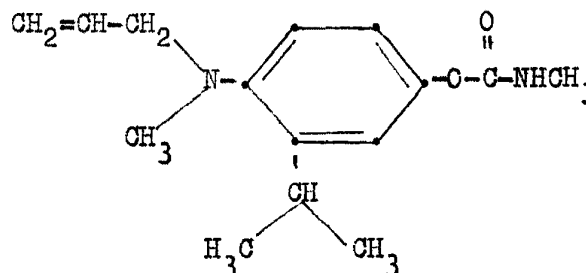
25. 1 mol de 3,5-dimetil-4-amino-fenol se suspende a la temperatura ambiente en 460 ml de agua. Bajo agitación se introducen gota a gota 110 ml de sulfato dimetilico, subiendo la temperatura hasta 40°C. Se descolora ampliamente la solución obscura obtenida con carbón activo y entonces se la neutraliza con NaOH concentrada, precipitándose el producto como un aceite que se cristaliza inmediatamente.
- 30.



Recristalizado en benzol, el 3,5-dimetil-4-metilamino-fenol funde a 130-131°C.

75,5 g (0,5 moles) de 3,5-dimetil-4-metilamino-fenol y 83 g de NaHCO₃ se suspenden en 270 ml de agua.

- 5. Bajo agitación fuerte a 40-50°C se agregan gota a gota 88 g de bromuro de alilo. Se sigue agitando durante varias horas a la temperatura ambiente y se agregan otra vez 30 g de NaHCO₃ y 30 g de bromuro de alilo y se agita durante otra hora a 40-50°C. Entonces se enfria la mezcla de reacción y se extrae con benzol. Después del secamiento del extracto benzólico, se elimina el disolvente por succión y se destila el residuo en el vacío. Punto de ebullición = 158-162°C/14 mm.



- 20. Bajo condiciones análogas a las arriba indicadas, de 20,5 g (0,1 mol) de 3-isopropil-4-(N,N-metilalilamino)-fenol con 6,3 g de metiliscianato, se obtienen 21,5 g de 3-isopropil-4-(N,N-metilalilamino)-fenil-N-metil-carbamato.

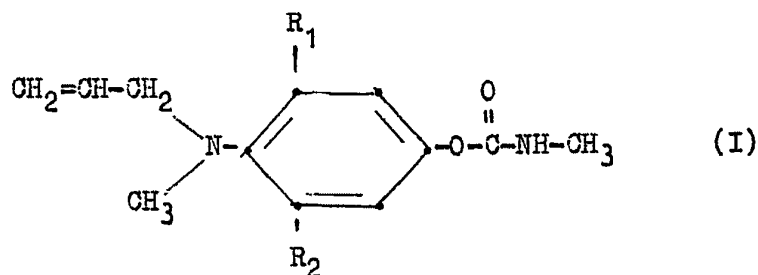
25. N O T A

- 30. 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; tambien se hace constar

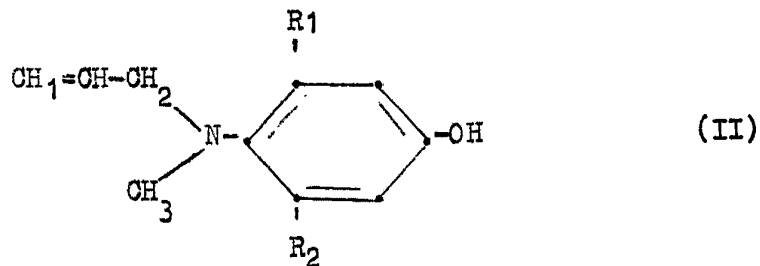


que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Alemania con fecha 18 de septiembre de 1964, número F 44.009 IVb/12, accogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CARBAMATOS INSECTICIDAS"; caracterizándose por lo siguiente:

- 5.
10. 1ª.- Procedimiento para la obtención de carbamatos insecticidas, concretamente el 4-(N,N-metil-alilamino) fenil-N'-metil-carbamatos de fórmula (I)



20. donde R_1 y R_2 representan metilo ó R_1 significa hidrógeno y R_2 isopropilo, caracterizado porque se obtiene haciendo reaccionar un fenol de fórmula (II)



donde R_1 y R_2 tienen el significado arriba citado, con metiliso cianato.

30. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el fenol de fórmula II se obtiene hacien



do reaccionar 4-monometilamino-fenol con bromuro de alilo en solución acuosa que contiene bicarbonato sódico.

5. 3ª.- Procedimiento, según reivindicación 2ª, caracterizado porque dicha reacción se realiza a una temperatura comprendida entre 0 y 60°C.
10. 4ª.- Procedimiento, según reivindicación 3ª, caracterizado porque el 4-monometilamino-fenol se obtiene haciendo reaccionar 4-aminofenol con sulfato dimetílico en solución acuosa.
15. 5ª.- Procedimiento, según reivindicación 4ª, caracterizado porque dicha reacción se realiza a una temperatura comprendida entre 0 y 5°C.
15. 6ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque la reacción se realiza en presencia de un disolvente inerte.
20. 7ª.- Procedimiento, según reivindicación 6ª, caracterizado porque dicho disolvente inerte es un hidrocarburo tal como bencina ó benceno ó un éter tal como diglaxano.
20. 8ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque la reacción se realiza en ausencia de disolventes.
25. 9ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque la reacción es acelerada por adición de una amina terciaria.
10. 10ª.- Procedimiento, según reivindicación 9ª, caracterizado porque la amina terciaria es trimetilamina.
30. 11ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque la temperatura de reacción está comprendida entre 0 y 150°C.

317587-16-



18 SEP 1935

12ª.- "Procedimiento para la obtención de carbamatos insecticidas", tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

5. Esta memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sólo cara.

Madrid,

18 SEP 1935
FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ AGUIRRE Y MODER
p. p. Firmado: F. Hernández Rutz