

CASE 5550/1+2

318236



318236

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CARBAMATOS", a favor
de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA
(Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

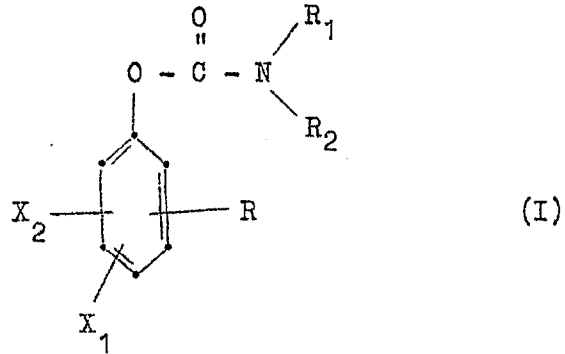
Este invento se refiere a nuevos carbanatos, así
como al procedimiento para prepararlos y a agentes que
contienen tales carbanatos.

Los nuevos carbanatos se engloban en la fórmula
5. general siguiente

**POOR
QUALITY**



5.



10. en la que

R_1 y R_2 son iguales o diferentes y significan hidrógeno, alquilo inferior o alqueno inferior, mientras que

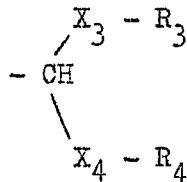
15.

X_1 y X_2 son iguales o diferentes y significan hidrógeno, radicales alifáticos inferiores, saturados o insaturados, halógeno o grupos nitro y

R representa una agrupación, situada en posición orto o meta respecto al radical carba-

20.

moiloxi, de la fórmula



25. donde



318236

X_3 y X_4 son iguales o diferentes y significan O o S, mientras que

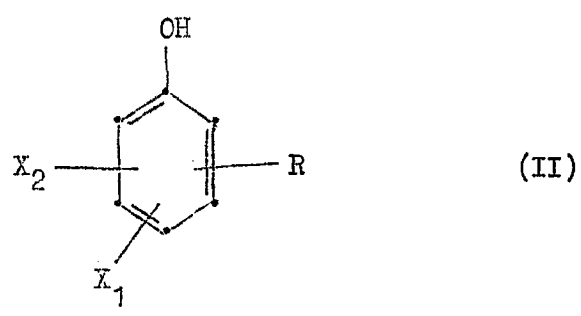
R_3 y R_4 son iguales o diferentes y significan radicales alquílicos, alquenílicos o alquinílicos o, junto con todo el radical R, pueden formar también un anillo heterocíclico de 5 a 7 miembros, saturado o insaturado, que contiene X_3 y X_4 como heteroátomos, pudiendo R_3 y R_4 estar también substituidos por radicales alifáticos inferiores, halógeno, nitro y el grupo hidroxilo.

- 5.
- 10.

Los carbonatos que se han definido al principio tienen interesantes efectos biocidas, en particular insecticidas y acaricidas. Además, actúan también como herbicidas, bactericidas, fungicidas y molusquicidas.

- 15.
- Los nuevos carbonatos de la fórmula (I) pueden prepararse por reacción de un fenol de la fórmula

20.



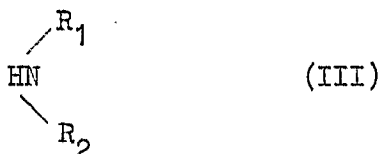
318236



- 4 -

con un derivado reactivo del ácido carbónico y una amina de la fórmula

5.



10.

La reacción del fenol II y un derivado reactivo del ácido amónico más una amina III puede efectuarse por el orden de sucesión que se quiera, el cual se orienta algo según la constitución del producto final.

15.

De acuerdo con la experiencia, puede procederse, por ejemplo, haciendo reaccionar un fenol II, o respectivamente una sal alcalina de un fenol de esta índole, con fosgeno, y el clorocarbonato o carbonato obtenido, con una amina III.

20.

Pero también se puede hacer reaccionar principalmente la amina III con fosgeno y luego el cloruro de ácido carbamínico obtenido, o (cuando R_1 o respectivamente R_2 son H) el isocianato que de él fácilmente se origina, con el fenol II. Asimismo es posible hacer reaccionar un uretano derivado de la amina de la fórmula (III), de

25.

preferencia un alquil-uretano, con un fenol de la fórmula



318236

-7

- 5 -

(II) (transesterificación).

Es posible también hacer reaccionar una urea derivada de una amina de la fórmula (III) con un fenol de la fórmula (II), de preferencia a temperaturas elevadas.

5. Los fenoles de la fórmula (II) están en parte descritos en la literatura y en parte son nuevos. El radical R los caracteriza como acetales y mercaptales de cadena abierta o cíclicos. Su síntesis se efectúa por los métodos conocidos para la preparación de esta clase de
10. sustancias. Por lo general se los compone mediante reacción de *o*- o *m*-hidroxibenzaldehidos con alcoholes o mercaptanos inferiores, en presencia de catalizadores ácidos, como cloruro de zinc, ácidos minerales, ácido *p*-toluen-sulfónico, etc. Estas reacciones pueden efectuarse también
15. con derivados aldchídicos, como oximas, aldchidanos y acetales (transacetalización). Asimismo es apropiada la acetalización con ayuda de ésteres de ácido ortofórmico, ésteres de formina, sulfito de dimetilo o ésteres de ácido ortosilícico, en presencia de alcoholes alifáticos in-
20. feriores, o la mercaptalización con ortotioboratos inferiores. Otra posibilidad para la preparación de los fenoles de la fórmula (II) consiste en la reacción de los haluros correspondientes con alcoholatos alcalinos o alcalinotérreos y mercaptidas.
25. La proporción estequiométrica de los productos



de partida y el grado de valencia de los alcoholes o mercaptanos determinan si los acetales o mercaptales que se originan son de cadena abierta o cíclicos. Según el tamaño del anillo y el carácter de los heteroátomos del radical R, los carbonatos de este invento pueden designarse como derivado del 1,3-dioxolano (a partir de 1,2-glicoles), del 1,3-dioxano (a partir de 1,3-glicoles), del 1,3-dioxepano (a partir de 1,4-glicoles), de 1,3-oxatiolanos (a partir de 1,2-hidroximercaptanos), de 1,3-ditio-
5. lanos (a partir de 1,2-ditioles) o de 1,3-ditianos (a partir de 1,3-ditioles).

La acetalización o la mercaptalización pueden efectuarse en dos etapas, y en la primera de éstas se forman los semiacetales o semimercaptalos. Si en ambas etapas de la reacción se utilizan alcoholes o mercaptanos distintos, se forman acetales, mercaptales o monodioacetales mixtos.

Empleando alcoholes o mercaptanos ópticamente activos pueden obtenerse fenoles de la fórmula (II) ópticamente activos y, a partir de ellos, carbonatos de la fórmula (I) ópticamente activos. En el caso de que el radical R de la fórmula (I) sea cíclico y esté substituído, existen otras posibilidades de isomería. Un carbonato de la fórmula (I) monosubstituído en el radical R puede hallarse en la forma cis o en la forma trans. En la prepara-
20.
25.



ción de los carbonatos de este invento se obtienen por lo general mezclas de todos los isómeros posibles. Estas mezclas pueden separarse en sus componentes por métodos conocidos, por ejemplo mediante cristalización. Sin embargo,

5. en la preparación de los agentes de este invento para combatir a las parásitos se emplean por lo general las mezclas estereoisómeras que se originan al preparar las materias activas.

En los alcoholes y mercaptanos apropiados

10. para la preparación de los fenoles de la fórmula (II) cabe citar:

el metanol,

el etanol,

el propanol,

15. el isopropanol,

el alcohol alílico,

el alcohol propargílico,

el 2-metoxietanol,

el 2-etilmercaptano,

20. el 2-cloroetanol,

el 2-bromoetanol,

el 2-hidroxiacetanol,

el etilmercaptano,

el n-propilmercaptano,

25. el n-propilmercaptano,



- cl isopropilmercaptano,
- cl n-butilmercaptano,
- cl alilmercaptano,
- cl cloroalilmercaptano,
- 5. cl dicloroalilmercaptano,
- cl propargilmercaptano,
- cl 2-metoxietantiol,
- cl 2-metilmercaptotantiol,
- cl etilonglicol,
- 10. cl 1,2-propandiol racémico,
- cl (+)(S)-1,2-propandiol,
- cl (-)(R)-1,2-propandiol,
- cl 3-fluoro-1,2-propandiol,
- cl 3-cloro-1,2-propandiol,
- 15. cl 3-bromo-1,2-propandiol,
- cl 3-yodo-1,2-propandiol,
- cl 3-metoxi-1,2-propandiol,
- cl 3-etoxi-1,2-propandiol,
- cl 3-isopropoxi-1,2-propandiol,
- 20. cl 3-ariloxi-1,2-propandiol,
- cl 3-metililoxi-1,2-propandiol,
- cl 3-propargiloxi-1,2-propandiol,
- cl 3-acetoxi-1,2-propandiol,
- cl 3-metilmercapto-1,2-propandiol,
- 25. cl 3-cloroalilmercapto-1,2-propandiol,



- la glicerina,
- el 1,3-propandiol,
- el 2-cloro-1,3-propandiol,
- el 2-bromo-1,3-propandiol,
- 5. el 2-nitro-1,3-propandiol,
- el (+) (R)-1,2-butanediol,
- el (-) (S)-1,2-butanediol,
- el 1,2-butanediol racémico,
- el 1,3-butanediol,
- 10. el 1,4-butanediol,
- el meso-2,3-butanediol,
- el (-) (2R:3R)-2,3-butanediol,
- el (+) (2S:3S)-2,3-butanediol,
- el 1-buten-3,4-diol
- 15. el 2-buten-1,4-diol,
- el 2-hidroximetil-2-propen-1-ol,
- el 2-hidroximetil-2-buten-1-ol,
- el 2-etil-1,2-propandiol,
- el 3-cloro-2-etil-1,2-propandiol,
- 20. el 3-cloro-2-cloroetil-1,2-propandiol,
- el 2-etil-1,3-propandiol,
- el 2-nitro-2-etil-1,3-propandiol,
- el 1,2-pentan-diol,
- el 1,3-pentandiol,
- 25. el 2,3-pentandiol,



- ol 2,4-pentandiol,
- ol 1-benzen-3,4-diol,
- ol 2-netil-1,2-butandiol,
- ol 2-netil-1,3-butandiol,
- 5. ol 2-netil-2,3-butandiol,
- ol 2-netil-2,4-butandiol,
- ol 2-netil-3,4-butandiol,
- ol 2-etil-1,3-propandiol,
- ol 1,4-dicloro-2-netil-2,3-butandiol,
- 10. ol 4-bromo-2-netil-2,3-butandiol,
- ol 4-yodo-2-netil-2,3-butandiol,
- ol 2,2-dinetil-1,3-propandiol,
- ol 2,2-bisclorometil-1,3-propandiol,
- ol 2,4-hexan-diol,
- 15. ol 2-netil-2,3-pentandiol,
- ol 3-netil-2,4-pentandiol,
- ol 2,2-dinetil-3,4-butandiol,
- ol 1,5-hexandien-3,4-diol,
- ol 1,2-ctanditiol,
- 20. ol 2-ctanol-1-tiol,
- ol 1,2-propanditiol,
- ol 2-propanol-1-tiol,
- ol 3-cloro-2-propanol-1-tiol,
- ol 3-propanol-1-tiol,
- 25. ol 1,3-propanditiol,



el 1,2-butanditiol,
el 2,3-butanditiol,
el 2,2-dimetil-1,3-propanditiol, etc.

5. Los aldehidos aromáticos necesarios para la preparación de los fenoles (II) por el método de la acetilización o mercaptalización son en su mayoría conocidos, pero en parte son también nuevos. Se obtienen por los métodos conocidos de preparación de o- y m-hidroxipentaldehidos (véase, por ejemplo, Houben-Woyl, Methoden der organ. Chemie, volumen 7, parte 1, Stuttgart 1954).
- 10.

Como aldehidos apropiados cabe citar:

- el aldehido salicílico,
 - los aldehidos salicílicos isómeros substituídos por metilo, flúor, cloro, bromo, yodo, metoxi, isopropoxi, alcoxi, propargiloxi, metilmercapto, alilmercapto, cloroalil-mercapto, propargilmercapto, trifluorometilo, nitro, grupos dialquílicos inferior y grupos dialquilamínicos inferiores, como:
20. el 4-metil-salicilaldehido,
el 5-metil-salicilaldehido,
el 4-metoxi-salicilaldehido,
el 4-isopropoxi-salicilaldehido,
el 4-cloro-salicilaldehido,
25. el 5-cloro-salicilaldehido,



- el 5-bromo-salicilaldhido,
- el 5-metilmercapto-salicilaldhido,
- el 4-difluorometil-salicilaldhido,
- el 5-nitro-salicilaldehido,
- 5. el 4-dimetilamino-salicilaldhido,
- el 3,5-dicloro-salicilaldhido,
- el 3,5-dibromo-salicilaldhido,
- el 3,5-dinitro-salicilaldhido,
- el 3-hidroxibenzaldhido,
- 10. el 2-cloro-3-hidroxibenzaldhido,
- el 6-bromo-3-hidroxibenzaldhido,
- el 5-hidroxi-3-metilbenzaldehido,
- etc.

Como ya se ha dicho, los nuevos carbanatos de

15. la fórmula (I) de este invento manifiestan interesantes propiedades biocidas. Así, por ejemplo, estos carbanatos actúan muy enérgicamente contra las moscas domésticas, los pulgones, las orugas y los coleópteros, como por ejemplo el gorgojo del trigo y la dorífora o chinche de la pata-

20. ta. En la acción por contacto son muy superiores a la conocida materia activa "Carbaryl" (carbato de N-metil-alfa-naftilo).

Este invento atañe por lo tanto también a los agentes antiparasitarios que contienen como materia acti-

25. va un carbato, por lo menos, de la fórmula (I), así co-

318236



mo, eventualmente; uno de los aditivos siguientes: materias de vehículo, disolventes, diluentes, dispersantes, humectantes, fijadores o adhesivos y fertilizantes, así como, en ocasiones, otros agentes antiparasitarios.

5. Los nuevos agentes, a causa de su amplia acción biocida, tienen la particular ventaja de poder combatir parásitos muy diversos, vegetales y animales.

- No sólo son aptos como herbicidas, sino que, aplicados en una concentración que no haga surgir fenómenos fitotóxicos, manifiestan en la protección de las plantas una destacada acción contra los microorganismos nocivos, por ejemplo contra los hongos, como la *Alternaria solani*, la *Phitophtora infestans* y la *Septoria apii*, lo mismo que contra los insectos nocivos, los sácaros, los nemátodos y sus huevos o larvas.
- 10.
- 15.

Además, los nuevos agentes son utilizables en general como microbicidas, por ejemplo contra las clases de *Aspergillus*.

- Para la preparación de soluciones directamente nebulizables de los compuestos de la fórmula general (I) entran en consideración, por ejemplo, las fracciones de aceite mineral de gama de ebullición alta hasta mediana, como aceite para Diesel o queroseno, aceite de alquitrán de hulla y aceites de origen vegetal o animal;
- 20.
25. Los hidrocarburos, como las naftalinas alquiladas y la



tetrahidronaftalina, oventualmente con empleo de mezclas xilénicas, ciclohexanoles y cetonas, y asimismo los hidrocarburos clorados, como el tricloroetano y el tetracloroetano, el tricloroetileno o los tri- y tetra-clorobencenos. Se emplean con ventaja los disolventes orgánicos cuyo punto de ebullición es superior a 100°C.

Las formas acuosas de aplicación se preparan muy convenientemente a base de concentrados de emulsión, pastas o polvos humectables para pulverizar, mediante adición de agua. En concepto de agentes emulgentes o dispersantes entran en consideración los productos no ionógenos, por ejemplo los productos de condensación de alcoholes alifáticos, aminas o ácidos carboxílicos, provistos de un radical hidrocarburo de cadena larga de unos 10 a 20 átomos de carbono, con óxido de etileno; como el producto de la condensación de alcohol octadecílico y 25^e a 30 moles de óxido de etileno, o el de oleilamina técnica y 15 moles de etileno, o el de dodecilmercaptano y 12 moles de óxido de etileno. Entre los emulgentes anionactivos a que puede recurrirse, cabe citar: la sal sódica del éster de alcohol dodecílico y ácido sulfúrico, la sal sódica del ácido dodecilbenzensulfónico, la sal potásica o trietinolamínica del ácido olcico o del ácido abictínico o de mezclas de estos ácidos, o la sal sódica de un ácido petrolcosulfónico. Como dispersantes cationactivos entran en considera-

318236



- 15 -

ción los compuestos amónicos cuaternarios, como el bromuro de octilpiridinio o el cloruro de dioxetilbencildodecilonio.

Para la preparación de agentes de espolvoreo

5. y aspersión pueden utilizarse como materias sólidas de vehículo el talco, el caolín, la bentonita, el carbonato cálcico, el fosfato cálcico y también el carbón, el aserrín de corcho, el aserrín de madera y otros materiales de origen vegetal. También es muy conveniente componer los preparados en forma granulada. Las diversas formas de empleo pueden estar provistas, de la manera ordinaria, de materias suplementarias que mejoren la distribución, la adherencia, la resistencia a la lluvia o el poder de penetración; como tales materias cabe citar: los ácidos grasos,
10. la resina, la cola, la caseína o los alginatos.
- 15.

Los agentes de este invento pueden emplearse por sí solos o junto con agentes antiparasitarios usuales, en particular insecticidas, acaricidas, nematocidas, bactericidas, fungicidas, herbicidas, etc.

20. Sumamente aptos para combatir a los insectos son los carbonatos de la fórmula (I) en los que $R_1 = H$, R_2 designa un radical alquílico inferior (por ejemplo, metilo) y R significa un radical de dioxolanilo, de oxatolanilo o de ditiolanilo, ligado en posición orto, en tanto que
25. X_1 y X_2 denotan, preferentemente, hidrógeno.



En los ejemplos que siguen, las partes significan partes en peso, y los porcentajes significan porcentajes en peso.

5. EJEMPLO 1.

a) o-(1,3-dioxolan-2-il)-fenol

En una instalación destiladora de circulación se hierve la mezcla de 244 partes de aldehído salicílico, 10. 125 partes de etilenglicol, 1 parte de cloruro de zinc, 1 volumen de ácido fosfórico concentrado y 500 volúmenes de benceno, hasta que ya no se desdobra más agua. Se filtra la solución del producto y se concentra. El residuo se destila en alto vacío.

15. Punto de ebullición, 88-91°/0,04 mm de Hg.

Punto de fusión, 67-70°C.

b) Carbanato de o-(1,3-dioxolan-2-il)-fenil-N-metilo

Se disuelven 50 partes de o-(1,3-dioxolan-20. -2-il)-fenol en 300 volúmenes de tolueno seco y se trata la solución con 0,2 volúmenes, aproximadamente de trietilamina. A la temperatura ambiente, se añaden a gotas 20 partes de isocianato de metilo. La temperatura aumenta gradualmente hasta 31°C. Se deja reposar la mezcla un día 25. a la temperatura ambiente, se separa luego el producto por



filtración y se lo cristaliza en tolueno.

Punto de fusión: 111-114°C.

E J E M P L O 2.

5.

De manera análoga a la descrita en el ejemplo 1, pueden prepararse, por condensación de glicoles (polioles) con *o*- o *m*-hidroxibenzaldhidos, eventualmento substituídos, acetales cíclicos. La reacción de estos acetals con isocianato de metilo da, por ejemplo, los carbonatos siguientes:

10.

| No. | Aldhido | Glicol | Acetal cíclico | Carbonato |
|-----|--------------------|---|--|--|
| 15. | aldhido salicílico | 1,2-propan diol | punto de ebullición 85°/0,03 mm de Hg | carbonato de <i>o</i> -(4-metil-1,3-dioxolan-2-il)-fenil-N-metilo (cristaliza gradualmente) |
| 20. | " | 2,3-butan diol (mezcla técnica de esteroides) | punto de ebullición 86°/0,07 mm de Hg | carbonato de <i>o</i> -(4,5-dimetil-1,3-dioxolan-2-il)-fenil-N-metilo, de punto de fusión 70-106°. |
| | " | 1-butan-3,4-diol | punto de ebullición: 82°/0,08 mm de Hg | carbonato de <i>o</i> -(4-vinil-1,3-dioxolan-2-il)-fenil-N-metilo |
| 25. | " | glicrina-alfa-monoclorhidrina | punto de ebullición: 111-114°/0,3 mm de Hg | carbonatos de <i>o</i> -(4-clorometil-1,3-dioxolan-2-il)-fenil-N-metilo, de punto de fusión 30-80° aproximadamente |



| No. | Aldhido | Glicol | Acetal cíclico | Carbanato |
|-----|---------------------|-----------------|---|---|
| 5. | aldhido sa-licílico | gliccri-na | punto de ebullición: 148-149º, en acetonitrilo | carbanato de o-(4-hidroximetil-1,3-dioxolan-2-il)-fenil-N-metilo o carbanato de o-(5-hidroxi-1,3-dioxan-2-il)-fenil-N-metilo, de punto de fusión 130-134º; se obtiene como producto secundario el correspondiente carbanato de bis-N-metil, de punto de fusión 170-172º |
| 10. | " | 1,3-propandiol | punto de ebullición: 92-96º/0,01 mm de Hg | carbanato de o-(1,3-dioxan-2-il)-fenil-N-metilo, de punto de fusión 125-127º (en tolueno) |
| 15. | " | 1,3-butan-3-ol | punto de ebullición: 89-96º/0,06 mm de Hg | carbanato de o-(4-metil-1,3-dioxan-2-il)-fenil-N-metilo, de punto de fusión 146-148º (en acetoni-trilo) |
| 20. | " | neopentilglicol | punto de ebullición: 90º/0,06 mm de Hg; punto de fusión: 58-60º | carbanato de o-(5,5-dimetil-1,3-dioxan-2-il)-fenil-N-metilo, de punto de fusión 122-124º (en tetracloruro de carbono) |



318236⁷

- 19 -

| No. | Aldehído | Glicol | Acetal cíclico | Carbanato |
|-----|---|--|--|---|
| 9 | aldehído clicílico | 3-metil- 2,4-pen- tandiol | punto de ebullición: 93°/0,01 mm de Hg | carbanato de o-(4,5,6- trimetil-1,3-dioxan- 2-il)-fenil-N-metilo, punto de fusión 118- 136° |
| 10 | " | 2-metil-2- nitro-1,3- propandiol | punto de fusión: 90- 93° (en éter/ciclo- hexano) | carbanato de o-(5-me- til-5-nitro-1,3-dio- xan-2-il)-fenil-N- metilo, de punto de fusión 131-133° (en isopropanol) |
| 11 | " | 2-buten- 1,4-diol | punto de ebullición: 87°/0,03 mm de Hg | carbanato de o-(1,3- dioxep-5-en-2-il)-fo- nil-N-metilo, de pun- to de fusión 94-95° (en tolueno) |
| 12 | 4-metil-sa- licilalde- hído | etilengli- col | punto de ebullición: 98°/0,02 mm de Hg; cristalizado | carbanato de o-(1,3- dioxolan-2-il)-n'-me- til-fenil-N-metilo, de punto de fusión 96-99° (en tolueno) |
| 13 | 5-metil- salicilal- dehído | etilengli- col | punto de ebullición: 95-96°/0,01 mm de Hg | carbanato de o-(1,3- dioxolan-2-il)-p-me- til-fenil-N-metilo, de punto de fusión 104-106° (en tetra- cloruro de carbono) |
| 14 | mezcla de 4- y 6-tri- fluoro-me- til-salici- laldehído (+) | 1,2-pro- pandiol | punto de ebullición: 90°/0,7 mm de Hg | carbanato de o-(4-me- til-1,3-dioxolan-2- il)-n y n'-trifluoro- metil-fenil-N-metilo (aceite viscoso) |
| 15 | 5-cloro-sa- licilalde- hído | etilengli- col | punto de fusión: 82° (en tolueno) | carbanato de p-cloro- o-(1,3-dioxolan-2-il)- fenil-N-metilo, de punto de fusión 109- 112° (en benceno-he- xano) |



4) El 4(6)-trifluorometil-salicilaldehído puede prepararse a partir de 3-trifluorometilfenol por el método de J.C. Duff (J. Chem. Soc. 1941, 547, Proc. Iowa Acad. Sci. 52, 191 (1945)). Punto de ebullición: 77-80°/14 mm de Hg.

| No. | Aldhído | Glicol | Acetal cíclico | Carbanato |
|-----|--|--------------------------|--|--|
| 16 | Mezcla de 4- y 6-cloro-salicilaldehído | 1,2-propan-diol | punto de ebullición: 93-98°/0,01 mm de Hg | carbanato de o-(4-metil-1,3-dioxolan-2-il)-n y n'-cloro-fenil-N-metilo, de punto de fusión 90-100° aproximadamente |
| 17 | 5-bromo-salicilaldehído | otilenglicol | punto de fusión: 81° (en hexano) | carbanato de p-bromo-o-(1,3-dioxolan-2-il)-fenil-N-metilo, de punto de fusión 107-109° (en cloruro de etileno) |
| 18 | 3,5-dibromo-salicilaldehído | otilenglicol | punto de ebullición: 145°/0,17 mm de Hg; punto de fusión: 60-64° | carbanato de o,p-dibromo-o'-(1,3-dioxolan-2-il)-fenil-N-metilo, de punto de fusión 135-139° (en acetonitrilo) |
| 19 | 3,5-dinitrosalicilaldehído | otilenglicol | punto de fusión: 134-140° (en clorobenceno) | carbanato de o,p-dinitro-o'-(1,3-dioxolan-2-il)-fenil-N-metilo, de punto de fusión 149-155° (en acetona) |
| 20 | m-hidroxibenzaldehído | otilenglicol | punto de ebullición: 113-115°/0,03 mm de Hg | carbanato de m-(1,3-dioxolan-2-il)-fenil-N-metilo, de punto de fusión 73-77° (en tolueno) |
| 21 | m-hidroxibenzaldehído | 2,3-butan-diol (técnico) | punto de ebullición: 115°/0,1 mm de Hg | carbanato de m-(4,5-dimetil-1,3-dioxolan-2-il)-fenil-N-metilo (aceite viscoso) |



E J E M P L O 3.

Acetal dietílico de salicilaldhido

- Se trata con 1 cc de ácido clorhídrico concentrado la mezcla de 122 partes de salicilaldhido, 180 partes de éster etílico de ácido ortofórmico y 120 partes de alcohol etílico anhidro, lo que hace que se produzca calentamiento espontáneo. Se calienta todavía la mezcla por breve tiempo a punto de ebullición y luego se la concentra en vacío. Al destilar el residuo en alto vacío, el producto pasa a 80°/0, 15 mm de Hg.

Carbamato de o-(dietoxi-metil)-fenil-N-metilo

- Se deja reposar a la temperatura ambiente, durante 14 horas, la solución de 138 partes de acetal dietílico de salicilaldhido, 46 partes de isocianato de metilo y 0,5 partes de tricetilendianina en 1000 volúmenes de tolueno seco. Se separa por filtración el carbamato de o-(dietoxi-metil)-fenil-N-metilo que ha cristalizado, se lo lava con 250 volúmenes de tolueno seco y se lo seca en vacío. Punto de fusión: 92-93°.

- De manera análoga se sintetiza el carbamato de o-(dietoxi-metil)-fenil-N-metilo, de punto de fusión 62-64° (después de cristalización en éter dibutílico), a partir del acetal dietílico de salicilaldhido.

EJEMPLO 4.Mercaptal dietílico de n-hidroxi-benzaldehido.

- A unos 0^o, se introduce por porciones 122 partes
5. de n-hidroxibenzaldehido en la mezcla de 100 partes de metil-
mercaptano, 2 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado y
500 volúmenes de cloroformo. A continuación se deja reposar
la solución durante 14 horas a la temperatura ambiente y
luego se la lava con solución de bicarbonato potásico y con
10. agua hasta neutralidad. Después de evaporar el disolvente
en vacío, se obtiene como residuo el mercaptal dietílico
de n-hidroxi-benzaldehido. Este producto sólo se puede
destilar en alto vacío en cantidades pequeñísimas.

15. Carbanato de n-(dietilmercapto-metil)-fonil-N-metilo

- Se disuelven en 200 volúmenes de éter seco 81
partes de dietilmercaptal bruto de n-hidroxi-benzaldehido
y 0,4 partes de tricetilendiamina. Se instilan en esta so-
lución 29 partes de isocianato de metilo y, mediante refri-
geración, se mantiene la temperatura por debajo de 35^o. Se
20. deja reposar la mezcla a la temperatura ambiente durante un
día y luego se la concentra. El residuo se cristaliza a
-10^o, en metanol. Punto de fusión: 70^o.

318236



EJEMPLO 5.

De manera análoga a la descrita en el Ejemplo 4, por condensación de salicilaldehído y de sus productos de sustitución con mercaptanos, se obtienen mercaptanos y de ellos, con isocianato de metilo, los carbonatos siguientes:

| No. | Aldehído | Mercaptano | Mercaptal | Carbonato ⁴⁾ |
|-----|-----------------|---------------------|----------------------|---|
| 1 | salicilaldehído | metilmercaptano | aceite no destilable | carbonato de o-(dimetilmercapto-metil)-fenil-N-metilo |
| 2 | " | etilmercaptano | " | carbonato de o-(dietilmercapto-metil)-fenil-N-metilo, de punto de fusión 41-45° |
| 3 | " | isopropilmercapto | " | carbonato de o-(diisopropilmercapto-metil)-fenil-N-metilo |
| 4 | " | alilmercaptano | " | carbonato de o-(dialilmercapto-metil)-fenil-N-metilo |
| 5 | " | propargilmercaptano | " | carbonato de o-(dipropargilmercapto-metil)-fenil-N-metilo |

318236



| No. | Aldhido | Mercaptano | Mercaptal | Carbanato ⁴⁾ |
|-----|--|------------------------|--|--|
| 6 | salicilal- dchido | n-butilmercap- tano | aceite no destilable | carbanato de o-(di-n-bu- tilmercapto-metil)-fenil- N-metilo |
| 7 | 5-bromo- salicilal dchido | metilmercap- tano | " | carbanato de p-bromo-o- (dimetilmercapto-metil)- fenil-N-metilo, de punto de fusión 83-85° (en me- tanol) |
| 8 | 3-metoxi- salicilal dchido | metilmercap- tano | " | carbanato de o'-metoxi-o- (dimetilmercapto-metil)- fenil-N-metilo, de punto de fusión 90-91° |
| 9 | 3,5-dini- tro-sali- cilalde- hido | metilmercap- tano | punto de fu- sión: 79-80° (en metanol) | carbanato de o',p-dinitro- o-(dimetilmercapto-metil- fenil-N-metilo, de punto de fusión (dependiente de la velocidad de calenta- miento) de 185° (en ace- tonitrilo) |

⁴⁾ Solo los carbanatos obtenibles en forma de aceite se
identifican a base de su análisis elemental.

3182367



- 25 -

E J E M P L O 6.

o-/bis(2-hidroxi-etil-mercapto)-metil7-fenol

- En la mezcla de 150 partes de 2-mercapto-etanol
5. y 10 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado se deslien por agitación 61 partes de aldehído salicílico, mientras se refrigera con hielo. A continuación se agita el producto a la temperatura ambiente, durante 1 hora, se le extrae por dos veces con 200 volúmenes de cloroformo, se le disuelve
10. en éter y se le lava por dos veces con 250 volúmenes de solución de bicarbonato potásico, saturada en frío. Se seca la solución sobre sulfato sódico anhidro, se filtra, se concentra y se eliminan en alto vacío los últimos restos de disolventes. El residuo, muy viscoso, se identifica como
15. o-/bis-(2-hidroxi-etil-mercapto)-metil7-fenol puro.

Carbanato de o-/bis-(2-hidroxi-etil-mercapto)-metil7-fenil-
-N-metilo

- 39 partes del mercaptal anterior se disuelven
20. en 250 volúmenes de éter seco y se tratan con 0,2 partes de trietilendianina y 9,5 partes de isocianato de metilo. La solución se calienta, y el carbanato formado se segrega en forma de aceite. En alto vacío se le oxina de los últimos restos de disolvente.

EJEMPLO 7.o-(etilmercapto-metilmercapto-metil)-fenol

Refrigerando con hielo, se mezclan 48 partes

5. de metilmercaptano y 122 partes de aldehído salicílico. A continuación se mantiene la mezcla a la temperatura ambiente durante una hora y luego se la añade, por porciones y refrigerando con hielo, a 62 partes de etilmercaptano que contienen 2 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado.
10. Se deja del producto otro vez en reposo a la temperatura ambiente, y luego se le diluye con éter y se le lava con solución de bicarbonato para liberarlo del ácido. Se seca la solución sobre sulfato sódico anhidro, se la filtra y se la concentra.

15. Carbonato de o-(etilmercapto-metilmercapto-metil)-etil-N-metilo

A la temperatura ambiente, se hacen reaccio-

20. nar en 200 volúmenes de tolueno seco y en presencia de 0,2 partes de trietilontriamina 64 partes del mercaptal anterior con 20 partes de isocianato de metilo. Después de 14 horas de reacción, se concentra la solución, se vuelve a disolver el residuo en tolueno, se le lava, enfriando con hielo, dos veces con 100 volúmenes de lejía
25. 2-n de sosa cáustica y luego con 50 volúmenes de fosfato



monosódico 1-molar, se seca y se concentra. El carbonato formado queda en forma de aceite.

E J E M P L O 8.

5.

o-(1,3-oxadiolan-2-il)-fenol

82 partes de 2-mercaptoetanol se tratan con 10,5 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado y a continuación, a gotas, con 122 partes de aldehído salicílico, lo que hace que la mezcla se caliente. Se agita el producto de la reacción a la temperatura ambiente durante 1 hora todavía y luego se le diluye con 500 volúmenes de éter y se le lava con solución de bicarbonato sódico y con agua, hasta neutralidad. Se seca la solución sobre sulfato sódico anhidro, se la filtra y se la concentra.

10.

El residuo viscoso se calienta en alto vacío a una temperatura de baño de 160° y se condensan las partes volátiles. A continuación se fracciona el condensado, A 112°/0,05 mm de Hg destila el o-(1,3-oxadiolan-2-il)-fenol, que cristaliza con el reposo.

15.

Punto de fusión: 72-74°.

Carbonato de o-(1,3-oxatiolan-2-il)-fenil-N-metilo

37 partes de o-(1,3-oxatiolan-2-il)-fenol se disuelven en 100 volúmenes de tolueno seco y se tratan con

20.

25.



- 15 partes de isocianato de metilo y 0,1 parte de trietilendiamina. La temperatura de la mezcla se mantiene por debajo de 35° mediante refrigeración moderada. Al cabo de unas horas, se separa por filtración el producto cristalizado y se le recristaliza en tolueno o en tetracloruro de carbono.

Punto de fusión: 108-109°.

E J E M P L O 9.

10. o-(1,3-ditiolan-2-il)-fenol

Se trata con 0,1 parte de ácido clorhídrico concentrado la mezcla de 10,4 partes de etanditiol y 12,2 partes de aldchido salicílico, con lo que se origina intenso calentamiento. Se disuelve en 100 volúmenes de tolueno el producto de la reacción y se lava hasta neutralidad con solución de bicarbonato sódico y con agua. Se seca la solución sobre sulfato sódico anhidro, se filtra y se concentra. El residuo se destila en alto vacío.

20. Punto de ebullición: 129⁹/0,12 mm de Hg.

Carbamato de o-(1,3-ditiolan-2-il)-fenil-N-metilo

- Procediendo como en los ejemplos anteriores, se hace reaccionar o-(1,3-ditiolan-2-il)-fenil, en tolueno con isocianato de metilo, en presencia de cantidades

25.

318236



catalíticas de trietilendiamina. El producto cristaliza,

Punto de fusión: 129-132°.

Para la purificación, se cristaliza el carbonato de acetonitrilo. Punto de fusión: 139°.

5. De manera análoga pueden sintetizarse:
- el carbonato de o-(1,3-ditian-2-il)-fenol-N-metilo, de punto de fusión 155-157°, a partir de o-(1,3-ditian-2-il)-fenil, de punto de fusión 132-133°;
 - 10. - el carbonato de m-(1,3-ditiolan-2-il)-fenil-N-metilo, de punto de fusión 93-96°, a partir del m-(1,3-ditiolan-2-il)-fenil (aceite destilable solo en pequeñas cantidades en alto vacío, a 110° de temperatura del baño);
 - el carbonato de o-(4-metil-1,3-ditiolan-2-il)-fenil-N-metilo;
 - 15. - y el carbonato de o-(4-hidroximetil-1,3-ditiolan-2-il)-fenil-N-metilo, masa resinosa, a partir de o-(4-hidroximetil-1,3-ditiolan-2-il)-fenil (preparado a base de aldehído salicílico y 2,3-dimercapto-1-propanol.

20. E J E M P L O 10.

o,p-dinitro-o'-(1,3-dioxolan-2-il)-fenil

En una instalación destiladora de circulación se hierven, hasta que cesa el desprendimiento de agua,

25. 196 partes de aldehído 3,5-dinitrosalicílico, 70 par-



tes de glicol y 500 volúmenes de benceno, en presencia de 1 parte de cloruro de zinc anhidro y 1 volumen de ácido fosfórico concentrado. Después del enfriamiento, se separa el producto por filtración y se le cristaliza en 5. clorobenceno.

Punto de fusión: 134-140°.

Carbamato de o,p-dinitro-o'-(1,3-dioxolan-2-il)-fenil-
-N,N-dimetilo

10. Se trata con 11,3 partes de cloruro de ácido dimetilcarbámico la mezcla de 25,5 partes de o,p-dinitro-o'-(1,3-dioxolan-2-il)-fenil, 200 volúmenes de clorobenceno y 25 partes de trietilamina. Se mantiene la solución a 130° durante 5 horas y después del enfriamiento se la filtra, se la lava con solución 2-n de sosa y se la 15. concentra. El residuo se cristaliza en alcohol.

Punto de fusión: 141-142°.

- De manera análoga, por reacción de o-(dimetilmercapto-metil)-fenol con cloruro de ácido dimetilcarbámico en dioxano hirviente y lavado del producto con 20. lejía 2-n de sosa cáustica, se obtiene el carbamato de o--(dimetilmercapto-metil)-fenil-N,N-dimetilo. (Después de destilación en pequeñas cantidades en alto vacío: aceite incoloro y viscoso).

318236



- 31 -

EJEMPLO 11.

Agentes de espolvoreo

- Se mezclan y se muelen finamente partes iguales de una materia activa según los ejemplos 1 a 10 y ácido silícico precipitado. Por combinación con caolín o talco, pueden prepararse con esta mezcla agentes de espolvoreo de la concentración que se desee en sustancia activa. Se prefiere por lo general los preparados con 1 a 5% de materia activa.

Polvos para pulverizar

- Para la preparación de unos polvos para pulverizar se mezclan y se muelen finamente, por ejemplo, los siguientes ingredientes:
- 50 partes de materia activa según los ejemplos 1 a 10
 - 20 partes de Hisil (ácido silícico relleno, muy adsorbente)
 - 25 partes de bolo (caolín)
 - 3,5 partes del producto de la reacción de p-tercioctilfenol y óxido de etileno
 - 1,5 partes de (sodio 1-bencil-2-estearil-bencimidazol-6,3'-disulfónico).



Concentrado de emulsión

Las materias activas de buena solubilidad pueden formularse también como concentrado de emulsión según la receta siguiente:

5. Se mezclan bien
- 20 partes de materia activa
 - 70 partes de xileno
 - 10 partes de una mezcla de un producto de reacción de un alquilfenol con óxido de etileno y dodcilbencensulfonate cálcico.
- 10.

Diluyendo con agua hasta la concentración deseada, se origina una emulsión apta para pulverizar.

EJEMPLO 12.

15.

Se ensayó la materia activa del ejemplo 1 comparándola con la materia activa carbarilo respecto a la acción por contacto contra las moscas domésticas y los gorgojos del trigo. La materia del ejemplo 1 demostró una reacción insecticida por contacto notablemente más marcada que la del carbarilo.

20.

Empleada en concentración de 0,04% contra los pulgonos (*Aphis fabae*) en plantas jóvenes de haba, la materia activa del ejemplo 1 proporciona, al cabo de

25. 2 días, un exterminio total. Manifiesta buena acción di-

31823.6



fusora y clara acción sistémica.

El carbarilo es ineficaz en estas pruebas.

El carbarilo tiene la composición: carbamato de 1-naftil-N-metilo.

5. La citada materia activa es eficaz contra las larvas de Aedes (a las 24 horas) en concentraciones límites de 1,2 ppm.

El compuesto se ensayó también en forma de polvo (1%, $2 \text{ g/m}^2 = 20 \text{ kg/ha}$) contra diversos parásitos,

10. y se obtuvieron los valores siguientes:

| | <u>6 horas</u> | <u>24 horas</u> |
|-------------------|--------------------|--------------------|
| Periplaneta am. | 100% de exterminio | |
| Phyllophora germ. | 100% " | |
| Forcellio scaber | 100% " | |
| 15. Formica rufa | | 100% de exterminio |

20. Una prueba tópica en larvas de Periplaneta americana dió, en control de 24 h, en comparación con diversos ésteres de ácido fosfórico obtenibles en el comercio, las siguientes concentraciones límites de materia activa:



(en gammas/animal)

- | | | |
|-----|--|----|
| | éster de ácido fosfórico I | 6 |
| | éster de ácido fosfórico II | 13 |
| | éster de ácido fosfórico III | 9 |
| 5. | materia activa según el ejemplo 1 | 2 |
| | I = 0,0-dimetil-O-(3-metil-4-nitrofenil)-tionofosfato | |
| | II = 0,0-dimetil-O-(1-cloro-1-N-dietil-carbaminil-1-propen-2-il)-fosfato | |
| | III = 0,0-dimetil-O-(4-metilmercapto-3-metil-fenil)-tionofosfato. | |
| 10. | | |

La materia activa del ejemplo 1 es eficaz también contra los ácaros tejedores (*Tetranychus urticae*).

- En la prueba de ingestión, dicha materia activa tiene buena acción contra *Carausius*, acción moderada hasta buena contra *Prodenia* y muy buena acción contra *Gastroides*.
- 15.

EJEMPLO 13.

20. Se formuló como polvo para rociar, según el ejemplo 11, la materia activa carbamato de o-(1,3-ditiolan-2-il)-fenil-N-etilo y se la ensayó en contacto contra carabajos de la patata (*Leptinotarsa decemlineata*) y contra los pulgones (*Hyalopterus arundinis*) sobre ciruelas.
25. Las condiciones de ensayo exactas y los resultados

318236



(mortalidad de los animales de ensayo, %) pueden verse en la tabla que sigue:

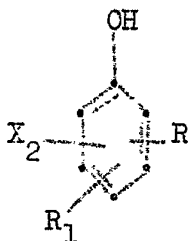
| Concentración de la materia activa | Leptinotarsa decemlineata | | Hyalopterus arundinis | |
|------------------------------------|-----------------------------------|-------------|-----------------------|--------|
| | Larvas | Colcópteros | | |
| | controles de la acción al cabo de | | | |
| | 5 días | 5 días | 5 días | 5 días |
| | mortalidad % | | | |
| 0,08% | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 0,02% | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 0,005% | 100 | 80 | 100 | 100 |
| 0,001% | - | 20 | 100 | 100 |
| 0,0003% | - | - | 100 | 80 |



N O T A

Hecha la descripción del invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las demandas de patentes suizas núm. 13113/64, depositada el 8 de Octubre de 1.964, y núm. 10789/65, depositada el 30 de Julio de 1.965, existiendo en ambas unidad de invención.

10. 1. Procedimiento para la preparación de carbamatos, caracterizado por hacerse reaccionar, por el orden de sucesión que se quiera, un fenol de la fórmula



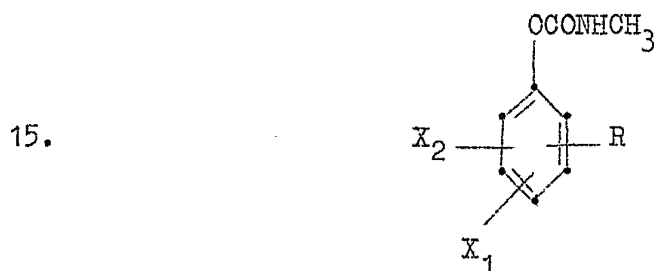
25. con un derivado reactivo del ácido carbónico y con una amina de la fórmula





R_3 y R_4 son iguales o diferentes y significan alquilo, alquenilo o alquinilo inferiores o, junto con todo el radical R, pueden también formar un anillo heterocíclico de 5 a 7 miembros, saturado o insaturado, que contiene X_3 y X_4 como heteroátomos, pudiendo también R_3 y R_4 estar sustituidos por radicales alifáticos inferiores, halógeno, nitro y el grupo hidroxilo.

5. 3. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque los carbonatos corresponden a los compuestos de la fórmula general



on la que

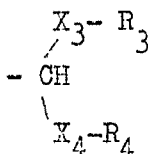
20. X_1 y X_2 son iguales o diferentes y significan hidrógeno, un radical alifático inferior, saturado o insaturado, halógeno o nitro y

R representa una agrupación, situada en posición orto o meta respecto al radical carbamoiloxi,

25. de la fórmula



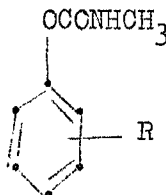
318236



5. donde
- X_3 y X_4 son iguales e diferentes y significan O o S, mientras que
- R_3 y R_4 son iguales o diferentes y significan alquilo, alquencilo o alquinilo inferiores o, junto con todo el radical R, pueden también formar un anillo heterocíclico de 5 a 7 miembros, saturado o insaturado, que contiene X_3 y X_4 como heteroátomos, pudiendo también R_3 y R_4 estar substituídos por radicales alifáticos inferiores, halógeno, nitro y el grupo hidroxilo.
- 10.
- 15.

4. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque los carbonatos corresponden a los compuestos de la fórmula general

20.



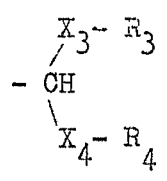


318236

en la que

R representa una agrupación, situada en posición orto o meta respecto al radical carbamoiloxi, de la fórmula

5.



10.

donde

X₃ y X₄ son iguales o diferentes y significan O o S, mientras que

15. R₃ y R₄ son iguales o diferentes y significan alquilo, alquencilo o alquinilo inferior, o, junto con todo el radical R, pueden también formar un anillo heterocíclico de 5 a 7 miembros, saturado o insaturado, que contiene X₃ y X₄ como heteroátomos, pudiendo también R₃ y R₄ estar sustituidos por radical alifáticos inferiores, halógeno, nitro y el grupo hidroxilo.

20.

5. Procedimiento para la preparación de carbamatos.

318236⁻⁷



Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 41 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 7 OCT. 1965

5.

CIBA SOCIETE ANONYME

P. a.

JAIME ISERN
P. P.
Jaime Isern