

323794  
PATENTE DE INVENCION

Ref: Le A 9276-Sp.



1966

323794

*Memoria Descriptiva*  
*sobre*

"Procedimiento para la obtención de un medio insecticida y acaricida con ésteres del ácido carbamínico como material activo".

=====

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

=====

La presente invención se refiere al empleo de nuevos ésteres del ácido carbamínico como medios insecticidas y acaricidas. Los ésteres del ácido carbamínico no eran hasta la fecha conocidos.

5. Ya se ha dado a conocer que el 1-isopropil-3-

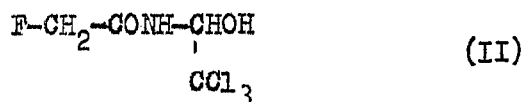


- 3 -  
323794



- Los materiales activos a emplear están claramente definidos por la fórmula (I) de arriba. En esta fórmula significa R<sub>1</sub> preferentemente hidrógeno y alquilo con 1-4 átomos de carbono, tal como metilo, etilo, propilo, isopropilo y butilo sec. Estos grupos alquílicos están preferentemente sustituidos por alcoxi con 1-2 átomos de carbono, así como cloro, fluor y/o bromo. R<sub>2</sub> significa preferentemente radicales alquilo con 1-4 átomos de carbono, tal como metilo, etilo e isopropilo, así como también fenilo. Estos restos están preferentemente sustituidos por alcoxi con 1-2 átomos de carbono, cloro, fluor, nitro y/o ciano.
- 5.
- 10.

- El éster del ácido carbamínico según la fórmula (I) se obtiene haciendo reaccionar una cloral-fluoracetamida de fórmula
- 15.



con isocianatos de fórmula



en la cual R<sub>2</sub> tiene el significado arriba indicado, ó una cloral-fluoracetamida de fórmula (II) con un cloruro del ácido carbamínico de fórmula



323794



en la cual R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> tienen el significado arriba indicado.

La primera reacción se puede efectuar en un disolvente inerte. Para ello son adecuados por ej. los hidrocarburos, tales como la bencina y el benceno, los hidrocarburos clorados, especialmente el cloruro metilénico, pero también el éter, tal como dioxano. La reacción se acelera mediante la adición de una amina terciaria, por ej. trietilamina. Las temperaturas de reacción se pueden variar entre un amplio margen. Por lo general se trabaja entre 0 y 100°C.

5.

10.

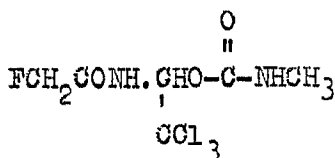
La segunda reacción se efectúa convenientemente en presencia de disolventes orgánicos, tales como hidrocarburos alifáticos y aromáticos, especialmente éteres, tales como dioxano, o cetonas, tal como dimetilcetona. El ácido clorhídrico disociado se recoge convenientemente mediante aceptores de ácido orgánicos o inorgánicos. Para ello son adecuadas las aminas terciarias, tales como la dietilamina y la piridina, y los hidróxidos alcalinos, así como los carbonatos alcalinos. Los aceptores de ácido se agregan en cantidades equivalentes. Las temperaturas de reacción se pueden variar entre amplios límites. Se encuentran preferentemente entre 0 y 50°C.

15.

20.

25.

A continuación se describe, a base de algunos ejemplos, la fabricación de los ésteres del ácido carbámico a emplear según la presente invención.



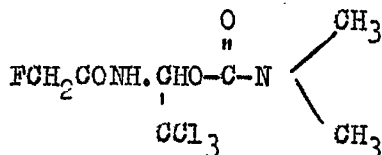
30.

112 g (1,2 m) de cloralfluoracetamida se suspenden en

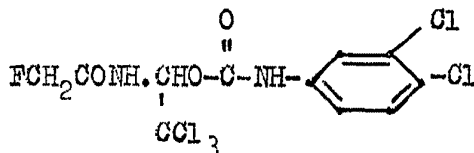
- 5 - 323794



150 cc de cloruro metilénico y a temperatura ambiente se mezcla con 30 g de isocianato metílico. Después de algunas horas se disuelve el cloralfluoracetamida y después de ulteriores horas se precipita el éster del ácido carbamínico. Para completar la reacción se agregan nuevamente 30 g de isocianato. El producto precipitado se aspira y se recristaliza en cloruro metilénico. P.f. 133°. Rendimiento: 52 g (= 37 % de la teoría).



67 g (3/10 m) de cloralfluoracetamida se disuelven en 200 cc de éter. Agregáronse 24 g (3/10 m) de piridina y a 15-20° se gotean 32 g (3/10 m) de cloruro del ácido dimetilcarbamínico. Se sigue agitando a temperatura ambiente y se aspira del hidrocloreuro piridínico precipitado. El disolvente se extrae en vacío. Queda un aceite que cristaliza lentamente. P.f. 105°. Rendimiento: 10 g (= 11 % de la teoría).



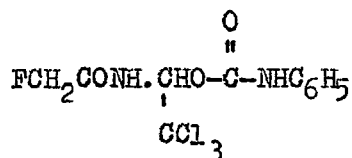
67 g (3/10 m) de cloralfluoracetamida se suspenden en 100 cc de cloruro metilénico y a temperatura ambiente se

-6 323794

4 MA



mezcla con 57 g (3/10 m) de 3,4-diclorofenilisocianato, disuelto en 50 cc de cloruro metilénico. Una parte se disuelve, pronto se vuelve a precipitar el producto de reacción. Se sigue agitando aún durante 10 horas y se aspira. Con alcohol se pudo extraer por solución material de partida aún sin reaccionar. El producto de reacción, un compuesto cristalino blanco, tiene el punto de fusión de 260° (descomposición). Rendimiento: 40 g (32 % de la teoría).



10. 44 g (2/10 m) de cloralfluoracetamida se suspenden en 100 cc de cloruro metilénico y a temperatura ambiente se mezcla con 24 g (2/10 m) de isocianato fenílico. Solo al agregar 3 gotas de trietilamina se presenta un aumento de la temperatura de unos 10°. Se forma una solución clara. Se agita durante un día a temperatura ambiente. El disolvente solo precisa concentrarse poco por evaporación, el producto de reacción cristaliza en forma de agujas blancas. P.f. 107-8° (en ciclohexano). Rendimiento: 18 g (= 27 % de la teoría).
- 15.
20. Los materiales de la presente invención muestran con reducida toxicidad para los animales de sangre caliente y fitotoxicidad, fuertes efectos insecticidas y acaricidas. Los efectos se presentan con rapidez y se mantienen largo tiempo. Por lo tanto se pueden emplear



como buen éxito para combatir los insectos dañinos chupadores y mordedores, dípteros, así como ácaros (Acarina).

5. Entre los insectos chupadores se encuentran esencialmente los pulgones, tales como *Mycus persicae*, *Doralis fabae*; las cochinillas, tales como *Aspidiotus hederae*, *Lecanium hesperidum*, *Pseudococcus meritimus*; los tisanópteros, tales como *Hercinothrips femoralis*; y las chinches, tales como *Piesma quadrata* y *Cimex lectularius*.

10. Entre los insectos mordedores se encuentran esencialmente las orugas de mariposas, tales como *Plutella maculipennis*, *Lymantria dispar*; los escarabajos, tales como *Sitophilus granarius*, *Leptinotarsa decemlineata*, pero también las clases que viven en el suelo, tales como los *Agriotes* sp. y *Melolontha melolontha*; las cucarachas, 15. tales como la *Blattella germanica*; los ortópteros, tales como el grillo (*Gryllus domesticus*); las termitas tales como la *Reticulitermes*, los himenópteros, tales como las hormigas.

20. Los dípteros comprenden principalmente las moscas, tal como *Drosophila melanogaster*, la *Ceratitis capitata*, la *Musca doméstica* y los mosquitos, tales como el *Aedes aegypti*.

25. Entre los ácaros son especialmente importantes los ácaros de araña, los *Tetranychidae*, tales como *Tetranychus urticae*, *Paratetranychus pilosus*, la *Eriophyes ribis* y las tarsonemidas tales como *Tarsonemus pallidus*, y las garrapatas.

30. Los materiales de la presente invención se pueden transformar en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y gra-



- mulados. Estas se obtienen por ej. alargando los materiales activos con disolventes y/o materiales excipientes, en caso dado empleando medios de emulsión y/o dispersión, empleándose por ej. en el caso de utilizarse
5. agua como diluyente, en caso dado, disolventes orgánicos como auxiliares para la solución (véase Agricultural Chemicals, Marzo 1960, págs. 35 - 38). Como materiales auxiliares entran esencialmente en consideración: los disolventes, tales como los aromatos (por ej. el xilol, el benceno), los aromatos clorados (por ej. los clorobenzenos),
10. las parafinas (por ej. las fracciones de petróleo crudo), los alcoholes (por ej. el metanol, el butanol), las aminas y los derivados amínicos (por ej. la etanolamina, la dimetilformamida) y agua; los materiales excipiente, tales como las harinas de rocas naturales (por ej. las caolinas, arcillas, el talco, la creta) y las harinas de rocas sintéticas (por ej. el ácido silícico altamente disperso, los silicatos); los medios de emulsión, tales como
15. los emulsionadores no ionógenos y aniónicos (por ej. el éster polioxietilénico del ácido graso, el éter polioxietilénico del alcohol graso, los sulfonatos alquílicos y arílicos) y los medios de dispersión, tales como la lignina, las deslixiviaciones sulfíticas y la celulosa metilica.
- 20.
25. Los materiales activos según la presente invención se pueden presentar en las formulaciones en mezcla con otros materiales activos conocidos.
- Las formulaciones contienen por lo general entre
30. 0,1 y 95 % en peso de material activo, preferentemente entre 0,5 y 90.



5. Los materiales activos se pueden emplear como tales, en forma de sus formulaciones o en las formas de aplicación preparadas de ellas, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados listos para su empleo. La aplicación se efectúa por ej. mediante rociado, aspersión, en forma de niebla, espolvoreado o riego.

10. Los materiales activos se pueden emplear en un amplio margen de concentraciones. Por lo general contienen las formas de aplicación listas para su empleo entre 0,0005 y 20 % en peso de material activo, preferentemente entre 0,01 y 5 % en peso.

15. Como los materiales activos tienen asimismo propiedades sistémicas también es posible aplicarlos sobre el suelo.

Ejemplo 1

Ensayo con *Plutella*.

Disolvente: 3 partes en peso de dimetilformamida,

20. Emulsionador: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

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

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

30. Después de los tiempos indicados se determina el grado de muertes en %. Aquí significa 100 % que se mataron



todas las orugas, mientras que 0 % indica que no se mató ninguna oruga.

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

T A B L A  
(Insectos perjudiciales a las plantas)

| Material activo. | Concentración en % de material activo. | Grado de muertes en % después de 4 días |
|------------------|--|---|
|                  | 0,2<br>0,02                            | 90<br>0                                 |
| (conocido)       |  |   |
|                  | 0,2<br>0,02<br>0,002<br>0,0002         | 100<br>100<br>90<br>0                   |
|                  | 0,2<br>0,02<br>0,002                   | 100<br>90<br>0                          |
|                  | 0,2<br>0,02                            | 100<br>30                               |
|                  | 0,2<br>0,02                            | 100<br>30                               |

323794



Ejemplo 2

Ensayo con *Rhopalosiphum* (Efecto sistémico).

Disolvente: 3 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionador: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglí-  
cólico.

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 indicada 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 riegan plantas de avena (*Avena sativa*) que están fuertemente infestadas de *Rhopalosiphum padi*, de manera que el preparado de material activo penetre en el suelo sin humectar las hojas de las plantas de avena. El material activo es recogido de la tierra por las plantas de avena y llega así a las hojas infestadas.

15.

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

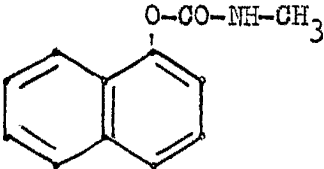
20.

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



T A B L A

(Insectos perjudiciales a las plantas)

| Material activo.  | Concentración en % de material activo. | Grado de muertes en % después de 8 días |
|---|--|---|
|                | 0,02                                   | 0                                       |
| (conocido)  |  |   |
| $\text{F-CH}_2\text{-CO-NH-CH(O-CO-N(CH}_3)_2\text{)-O-CO-N(CH}_3)_2$                           | 0,02<br>0,002<br>0,0002<br>0,00002     | 100<br>100<br>80<br>0                   |
| $\text{F-CH}_2\text{-CO-NH-CH(O-CO-NH-CH}_3\text{)-O-CO-NH-CH}_3$                               | 0,02<br>0,002<br>0,0002                | 100<br>100<br>0                         |
| $\text{CH}_2\text{F-CO-NH-CH(O-CO-NH-C}_6\text{H}_4\text{-OC}_2\text{H}_5\text{)-O-CO-NH-CH}_3$ | 0,2<br>0,02<br>0,002                   | 100<br>80<br>0                          |
| $\text{CH}_2\text{F-CO-NH-CH(O-CO-NH-C}_6\text{H}_3\text{(Cl)}_2\text{)-O-CO-NH-CH}_3$          | 0,2<br>0,02<br>0,002                   | 100<br>80<br>0                          |
| $\text{CH}_2\text{F-CO-NH-CH(O-CO-NH-C}_6\text{H}_5\text{)-O-CO-NH-CH}_3$                       | 0,2<br>0,02<br>0,002                   | 100<br>60<br>0                          |

323794



Ejemplo 3

Ensayo con Tetranychus.

Disolvente: 3 partes en peso de dimetilformamida.

Emulsionador: 1 parte en peso de éter aquilarilpoliglicólico.

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 indicada 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 húmedas como de rocío plantas de judías (*Phaseolus vulgaris*) que tienen aproximadamente una altura de 10-30 cm. Estas plantas de judías están fuertemente infestadas con ácaros de araña común (*Tetranychus urticae*) en todos los estados de desarrollo.

15.

Después de los tiempos indicados se determina la eficacia del preparado de material activo contando los animales muertos. El grado de muertes así obtenido se indica en %. 100 % significa que se mataron todos los ácaros de araña, 0 % significa que no mató ningún ácaro de araña.

20.

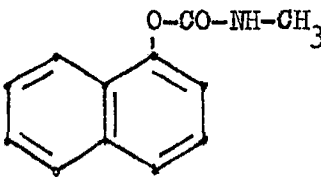

Los materiales activos, las concentraciones de material activo, los tiempos de evaluación y los resultados se desprenden de la tabla a continuación:

25.



T A B L A

(Acaros perjudiciales a las plantas)

| Material activo.   | Concentración en % de material activo. | Grado de muertes en % después de 8 días. |
|--|--|--|
|   | 0,2                                    | 0  |
| (conocido)   |  |  |
| $\text{F-CH}_2\text{-CO-NH-CH(O-CCl}_3\text{)-O-CO-N(CH}_3\text{)}_2$  | 0,2<br>0,02                            | 100<br>0                                 |
| $\text{F-CH}_2\text{-CO-NH-CH(O-CCl}_3\text{)-O-CO-NH-CH}_3$   | 0,2<br>0,02                            | 97<br>0                                  |
| $\text{F-CH}_2\text{-CO-NH-CH(O-CCl}_3\text{)-O-CO-NH-}$  | 0,2<br>0,02                            | 100<br>70                                |

N O T A

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

5.



323794 - 16 -



2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el producto obtenido se mezcla por un diluyente líquido, inerte, de viscosidad adecuada.

5. 3ª.- Procedimiento para la preparación de un medio insecticida y acaricida, especialmente bajo forma sólida, caracterizado porque el elemento activo según la reivindicación 1ª, se mezcla con un vehículo sólido, finamente pulverizado, inerte, que puede contener un medio emulsionador y un medio de dispersión.

10. 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el producto obtenido se mezcla íntimamente con un vehículo sólido, inerte, finamente pulverizado de gran superficie activa.

15. 5ª.- Procedimiento para la obtención de un medio insecticida y acaricida con ésteres del ácido carbamínico como material activo.

20. 6ª.- "Procedimiento para la obtención de un medio insecticida y acaricida con ésteres del ácido carbamínico como material activo", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

4 MAR. 1966

Madrid

25

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEDO Y MODET  
P. P. Firmado: F. Hernández Ruiz