

332731

PATENTE DE INVENCION

FMC Nº 4147/II
=====



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la preparación de una composición plaguicida".

- - - - -

Solicitante: FMC CORPORATION, entidad norteamericana, residente en 633 Third Avenue, New York, New York, EE. UU. - de A.

- - - - -

Este invento se refiere a composiciones plaguicidas y al uso de dichas composiciones para el exterminio de artrópodos y nomatodos. De una forma más particular, este invento se refiere a

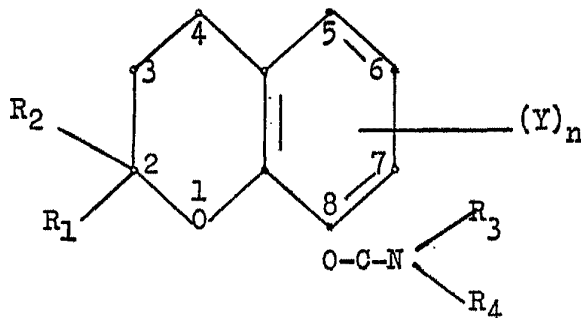
5. ciertos ésteres 8-cromanílicos de ácidos carbámicos,

25 00



como nuevos y eficaces plaguicidas.

Los compuestos de este invento y su sistema clasificador numérico, están representados por la fórmula estructural:

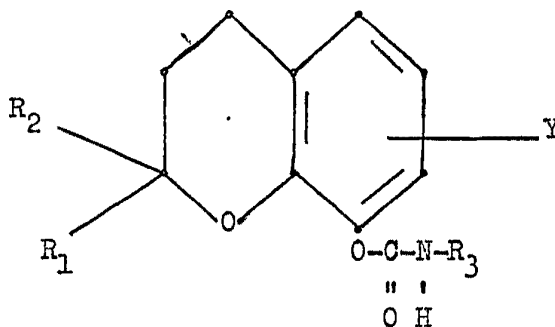


- 5. en la que los símbolos R_1 y R_2 representan cada uno un átomo de hidrógeno o un radical alifático de uno a tres átomos de carbono, aproximadamente, incluyendo grupos alquilo y alquenilo; R_3 y R_4 representan cada uno un átomo de hidrógeno ó un radical alifático
- 10. con uno a tres átomos de carbono, aproximadamente, - incluyendo grupos alquilo, alquenilo y alquinilo; y X representa un átomo de oxígeno o azufre. Estos compuestos pueden no estar substituídos en el anillo de benzeno o pueden contener uno o más substitutivos Y -
- 15. en el anillo de benzeno, según se indica, en donde n es un número entero de 1 a 3, cuyos substitutivos Y - pueden ser iguales o diferentes y pueden consistir - en grupos alifáticos inferiores, incluyendo los grupos alquilo y alquenilo, halógeno, haloalquilo, nitro, amino y amino sustituido, ciano, alcocarboni-
- 20. lo, acilo, alquilmercapto, alcoxi, otros grupos de - carbameto y otros por el estilo.



Los compuestos de la clase definida muestran una actividad plaguicida sobresaliente, incluyendo una actividad efectiva contra los artrópodos tales como coleópteros (escarabajos), hemípteros (chinchas), hemópteros (áfidos), Acaridos (garrapatas), Dípteros (moscas y avispas), y lepidópteros (polillas y mariposas). Además, varios de los compuestos de esta clase son particularmente eficaces en el exterminio de nematodos.

10. Ciertos compuestos preferidos de este invento comprenden los de la fórmula general:



15. en la que los símbolos R_1 y R_2 representan cada uno hidrógeno o metilo, R_3 representa hidrógeno ó un grupo hidrocarburo alifático saturado o no saturado con uno a tres átomos de carbono, e Y representa una monosustitución en la posición 5- ó 6- y puede ser hidrógeno, cloro o alquilo inferior.

20. La preparación y actividad plaguicida de los compuestos típicos de este invento quedan ilustrados en los siguientes ejemplos específicos, - que se exponen a título ilustrativo pero no limitativo. Todas las temperaturas se dan en grados centígrados.

25 OCT



- La actividad insecticida y nematocida del 2,2-dimetil-8-cromanil metilcarbamato es de un alto grado, según se ilustra en los Ejemplos 1-3, que demuestran la actividad plaguicida bajo una variedad de condiciones, con plagas representativas.

EJEMPLO 1

Actividad Insecticida

- La actividad insecticida, incluyendo la actividad acaricida, se midió de la forma siguiente: El compuesto 2,2-dimetil-8-cromanil metilcarbamato (0,5 gm) se disolvió en 40 ml de acetona y se dispersó esta solución en 360 ml de agua que contenía una gota de Tritón X-100, en agente de superficie activa identificado como isooctil fenil polietoxi etanol; se diluyeron con agua unas partes alícuotas de esta solución para obtenerse soluciones que contenían 1250, 312, 78 y 20 ppm de ingrediente activo. Las pruebas contra insectos y técnicas empleadas fueron como sigue: Se evaluaron las actividades contra el escarabajo de alubia mejicana (Epilachna varivestis Muls.) y noctuidos (Prodenia eridania [Cran.]) mojando las hojas de plantas de judías pintas en las soluciones de ensayo e infestando las hojas con larvas de los insectos cuando el follaje se había secado; la actividad contra los aradores fitófagos (Tetranychus telarius [L.] se evaluó con plantas de judías pintas cuyas hojas se habían mojado después de haber sido infestadas con garrapatas adultas; la actividad contra el árido del guisante (Macrosiphum pisi [Harris]) se evaluó sobre plantas desarrolladas de alubias cu-



5. yas hojas se habían mojado con el producto antes de ser infestadas con áfidos adultos; y las actividades contra el insecto del algodoncillo (Oncopeltus fasciatus [Dallas]) y el rincóforo del ciruelo (Conotrachelus nenuphar [Herbst]) se evaluaron rociando las soluciones de ensayo en platos de cristal que contenían los insectos adultos. Todos los insectos del experimento se mantuvieron en una habitación al efecto a una temperatura de 26,6°C y una humedad relativa del 50% durante un periodo de exposición de 48 horas. En ese momento se contó el número de insectos vivos y muertos y se calculó el porcentaje de mortalidad. Los resultados expuestos en la Tabla 1 son un término medio de dos pruebas idénticas,

T A B L A 1

Actividad Insecticida del 2,2-dimetil-8-cromanil metilcarbamato

<u>Insecto de ensayo</u>	<u>Porcentaje de Mortalidad a :</u>				
	<u>20 ppm</u>	<u>78 ppm</u>	<u>312 ppm</u>	<u>1250 ppm</u>	<u>Sin tratar</u>
Escarabajo de alubia mejicana	100	100	100	100	0
Nóctuidos (<i>Prodenia eridania</i>)	10	65	70	100	0
Aradores fitófagos (<i>Tetranychus telarius</i>) (Garrapata arácnida - de dos lunares)	-	90	-	100	0
Afido del Guisante	100	100	100	100	0
Insecto del algodoncillo	100	100	100	100	15
Rincóforo del ciruelo	20	90	100	100	5

15. EJEMPLO 2

Actividad Insecticida sistémica

Este compuesto también muestra una actividad insecticida sistemática de utilidad, que -



- se ilustra como sigue: Se quitaron cortando las raíces de plantas de alubias de lima pequeñas y se colocaron las plantas en agua durante un período de - por lo menos tres o cuatro horas hasta que se hubieron recuperado del marchitamiento producido por la excisión de las raíces. Entonces se insertaron los tallos de estas túrgidas plantas en soluciones acuosas de 2,2-dimetil-8-cromanil metilcarbamato en concentraciones de 78 y 20 ppm de ingrediente activo. A las 24 horas de haber colocado las plantas en las soluciones en ensayo se infestaron las hojas con los insectos del experimento. A las 48 horas de la infestación se contó el número de insectos vivos y muertos y se calculó el porcentaje de mortalidad. Los resultados expuestos en la Tabla 2 son un término medio de dos experimentos idénticos:

T A B L A 2

Actividad Insecticida Sistemática del 2,2-dimetil-8-cromanil metilcarbamato

<u>Insecto del Experimento</u>	<u>Porcentaje de Mortalidad a:</u>		
	<u>20 ppm</u>	<u>78 ppm</u>	<u>Sin tratar</u>
Escarabajo de alubia mejicana	83	100	0
Noctáidos (Prodenia eridania)	10	0	0
Aradores fitófagos (Tetranychus telarius)	9	50	0
Afido del guisante	100	100	0

Los resultados anteriores demuestran una actividad sistemática excelente.

EJEMPLO 3

20. Actividad Nematócida

El control sobre los nematodos se



- midió de la manera siguiente: Se preparó una tierra infestada de nematodos de la raiz nudosa (Meloidogyne incognita) mezclando 1000 larvas de nematoda en un litro de tierra de barro silíceo. Con esta tierra -
5. infestada se mezcló una cantidad suficiente de 2,2-dimetil-8-crománil metilcarbamato, formulada como un 5% de polvo en arcilla de atapulgita, para obtener - concentraciones de 100 ppm y 25 ppm. Estas mezclas se mantuvieron en el invernadero en estado de humedad
10. durante cuatro días; después se plantaron en dicha - tierra plantas tiernas de tomate y se dejaron crecer por espacio de cinco semanas. Al cabo de ese tiempo se dejaron las raices de las plantas de tomate limpias de tierra y se evaluó el grado de infestación compa-
15. rándolas con plantas desarrolladas en tierra infesta da de nematodas que no había recibido tratamiento quí mico alguno. Los resultados, expuestos en la Tabla 3, representan el término medio de dos experimentos idénticos.

T A B L A 3

Actividad Nematocida

<u>Concentración en ppm.</u>	<u>Indice de + Nudosidad en Raiz</u>	<u>Grado de Exterminio de Nematodos.</u>
100	0	Excelente
25	0	Excelente
Sin tratar	4	Ninguno

- * Indice de Nudosidad en las Raices:
20. 4 - graves nudosidades, equivalentes a plantas no tratadas,
- 3 - nudosidades abundantes, pero menos que en las plantas que no hayan sido sometidas a tratamiento,

25 u



- 2 - nudosidad moderada
- 1 - ligera nudosidad
- 0 - nada de nudosidad, mortalidad total

EJEMPLO 4

5. Preparación y Propiedades Pesticidas del 8-cromanil metilcarbamato.

El material de partida 8-hidroxi-croman-4-ona se preparó de la forma siguiente: Se disolvió catecol (450 gms) en una solución caliente de 220 gms de hidróxido sódico, en unos 200 ml de agua. A esta mezcla se añadió gota a gota 360 gms de ácido 3-cloro-propiónico disuelto en una solución de 230 gms de carbonato potásico en una mínima cantidad de agua. Se calentó la solución en reflujo durante diez minutos; se enfrió después en un baño de hielo y se ajustó a un pH de 2 con ácido clorhídrico diluído. La solución acuosa se extrajo con éter. Se lavó el extracto de éter, se secó mediante sulfato de magnesio y se concentró para obtenerse ácido 3-(o-hidroxifenoxi) propiónico en forma de un aceite. Se añadieron aproximadamente 900 ml de anhídrido acético en este aceite y la solución resultante se calentó a reflujo hasta la mañana siguiente. Se destiló el exceso de anhídrido acético y el residuo se lavó con agua. Se separó la capa orgánica y se secó mediante sulfato de magnesio para obtener un ácido 3-(o-acetoxifenoxi) propiónico crudo que se añadió a 1,5 lt de ácido polifosfórico a 45°C y se agitó a esa temperatura durante dos horas. La mezcla de la reacción se enfrió a temperatura ambiente, se diluyó con agua

2500



- y se extrajo con éter. El extracto de éter se lavó con bicarbonato sódico acuoso, se secó y se concentró para obtener 8-hidroxicroman-4-ona sólida. El producto, recristalizado en acetato de etilo, fundía a
5. 169-170°C.
- Análisis: Calculado para $C_9H_8O_3$: C 65,85; H 4,91;
Hallado: C 65,74; H 4,85;
- Se disolvieron 4 gms de cloruro de mercurio en 2,0 ml de ácido clorhídrico concentrado y se añadieron 20 gms de polvo de cinc lavado. Esta amalgama de cinc, 5,0 gms de 8-hidroxicroman-4-ona, y 30 ml. de ácido clorhídrico concentrado se agitaron a reflujo durante una hora. La mezcla se enfrió y se extrajo con éter; la capa de éter se trató con bicarbonato sódico, se secó mediante sulfato de magnesio y se evaporó, para obtener 5,0 gms de 8-cromanol crudo; temperatura de ebullición: 61-64°C/0,07 mm.
10. Se diluyó con pentano y se filtró una mezcla de 2,5 gms de 8-cromanol, 1,5 gms de isocianato de metilo, 10 ml de éter y 2 gotas de trietilamina, después de haber dejado reposar una noche dicha mezcla. Se obtuvieron 3 gramos de 8-cromanil metilcarbamato, cuya temperatura de fusión era de 158°C. La estructura del producto se confirmó por espectro infrarrojo.
15. Análisis: Calculado para $C_{11}H_{13}NO_3$: C 63,76, H 6,32, N 6,76
Hallado: C 63,77, H 6,41, N 6,82
20. Después de los procedimientos de la prueba descritos en el Ejemplo 1, el 8-cromanil metilcarbamato mostró a 1250 ppm un 95% de mortalidad.
25. 30.



dad de áfidos del guisante, 100% de mortalidad de 1 insecto del algodóncillo, 100% de mortalidad en el rin cóforo del ciruelo y un 86% de mortandan de aradores fitófagos.

5. EJEMPLO 5

Preparación y Propiedades Plaguicidas del 2,2-dimetil-8-cromanil metilcarbamato

- El material de partida 3-etil-1-(o-hidroxifenil)-3-pentanol se preparó según describen
10. L.I. Smith y P.M. Ruoff, en J. Am. Chem. Soc. 62, 146 (1940). Este producto (101 gms) se disolvió en 150 ml de ácido acético glacial y se trató gota a gota - con 100 ml de ácido sulfúrico. La mezcla se calentó bajo reflujo durante unas dos horas; se dejó entonces
15. permanecer a temperatura ambiente hasta la mañana si guiente. Entonces se vertió la mezcla sobre hielo y agua y se extrajo con éter. Los extractos etéreos - se secaron mediante sulfato de magnesio, se filtraron, se separó el éter y el aceite resultante se destiló
20. a presión reducida, para obtener 77,5 gms de 2,2-die tilcroman; temp. de ebullición: 57-60°C/0,008 mm.

- Una solución compuesta de 150 ml de éter etílico y 137 ml de una solución de hexano que contenía 14 gms de n-butilitio se colocó en un matraz
25. y se purgó el sistema con nitrógeno. Se añadieron a la solución 40 gms de 2,2-dietilcroman y se calentó la mezcla bajo reflujo durante 24 horas. Se enfrió la mezcla en un baño de agua y hielo y se inyectó oxí
30. geno en burbujas en la mezcla mientras ésta se agita ba. Cuando cesó la absorción de oxígeno, se aciduló

2500.



- la mezcla con ácido sulfúrico acuoso. Se separó la fase de éter, se lavó con agua, se secó mediante sulfato de magnesio y se evaporó el éter. Se trató el residuo con carbón vegetal decolorante con éter anhidro y la solución de éter resultante se destiló para obtener después de la recuperación del 2,2-dietilcroman no reaccionado (temp. ebul. 65-73°C/0,1 mm), - 3,8 gms de 2,2-dietil-8-cromanol, temp. ebul. 78-80°C/0,015 mm.
- 5.
10. Se sometieron a reacción 3 gms de 2,2-dietil-8-cromanol, 3 gotas de trietilamina y 1,2 gms de metil isocianato como en el Ejemplo 5 para obtenerse 3,0 gms de 2,2-dietil-8-cromanil metilcarbamato; temp. fusión 68-70°C.
15. Análisis: Calculado para $C_{15}H_{21}NO_3$: C 68,42, H 8,04; Hallado: C 68,24, H 7,91.
- Después de realizar los procedimientos de experimentación del Ejemplo 1, este compuesto mostró a 1250 ppm un 100% de mortalidad de escarabajos de la alubia mejicana, 100% de mortalidad de los áfidos del guisante, 100% de mortalidad del insecto del algodóncillo y un 70% de mortalidad de rincóforos del ciruelo.
- 20.
- EJEMPLO 6
25. Preparación y Propiedades Plaguicidas del 6-etil-2,2-dimetil-8-cromanil metilcarbamato
- Se preparó 6-etil-2,2-dimetilcroman de la forma siguiente: Una mezcla de 122,2 gms de p-etilfenol y 68,12 gms de isopreno se enfrió a 0°C y se pasó cloruro de hidrógeno gaseoso por la mezcla con refrigeración externa para mantener la temperatura
- 30.



- ra a unos 6°C. Al cabo de 30 minutos, se añadieron 100 ml de ácido acético glacial. Se continuó añadiendo cloruro de hidrógeno durante dos horas, en el transcurso de cuyo período se absorbieron 25,4 gms de cloruro de hidrógeno. Al cabo de tres días de estar a temperatura ambiente, se destiló la mezcla bajo presión reducida para obtenerse 6-etil-2,2-dimetilcroman, temp. ebul. 115-126°C/9 mm después de nueva destilación.
- 5.
10. Análisis: Calculado para $C_{13}H_{18}O$: C 82,06, H 9,53;
Hallado: C 82,18, H 9,74;
Se enfriaron 6-etil-2,2-dimetilcroman (50,3 gms), ácido acético glacial (300 ml) y acetato sódico anhidro (21,65 gms) en un baño de hielo
15. mientras se añadía bromo (42,24 gms) gota a gota. Después de agitar la mezcla durante 1 hora, se vertió en agua y se extrajo con éter. El extracto étereo se secó mediante sulfato de magnesio, se filtró y se concentró. La destilación dió el producto 8-bromo-6-etil-2,2-dimetilcroman, temp. ebul. 101-5°C/0,15 mm.
- 20.
25. Se sometió a reacción una solución de 59,0 gms de 8-bromo-6-etil-2,2-dimetilcroman en 200 ml de éter con 14,0 gms de n-butil-litio y después con oxígeno como en el Ejemplo 5, La destilación dió 35 gms de 6-etil-2,2-dimetil-8-cromanol, temp. ebul. 55-122°C/0,05 mm. Se sometieron a reacción 10 gms de 6-etil-2,2-dimetil-8-cromanol, 5 gms de isocianato de metilo y 5 gotas de trietilamina en
30. éter etílico como en el Ejemplo 5, para obtener 5,5



gms de 6-etil-2,2-dimetil-8-cromanil metilcarbamato;
temp. fusión 114-115°C.

Análisis: Calculado para $C_{15}H_{21}NO_3$: C 68,41, H 8,04, N 5,32

Hallado: C 68,24, H 7,97, N 5,20

5. La actividad de este producto con
tra la mosca común (musca domestica L) se evaluó de
la forma siguiente: Se disolvieron 50 gms de 6-etil-
2,2-dimetil-8-cromanil metilcarbamato en 70 ml de ace-
10. tona que se diluyeron después con suficiente canti-
dad de agua para obtener 100 ml. Un grupo de 30-40
moscas comunes, inmovilizadas bajo dióxido de carbo-
no, se colocó en un papel de filtro de humedad colo-
cado en un embudo Buchner conectado a una fuente de
15. vacío. Se vertieron 25 ml de la solución de ensayo
sobre las moscas inmovilizadas, siendo este volúmen
suficiente para que quedaran totalmente sumergidas.
Entonces se practicó el vacío para quitar la solución
de ensayo y se trasladaron las moscas a jaulas forra-
das con papel absorbente. Los cálculos de mortalidad
20. realizados a las 24 horas del tratamiento demostraron
un 100% de mortalidad de las moscas.

EJEMPLO 7

Preparación y Propiedades plaguicidas del 2,2,5-tri- metil-8-cromanil metilcarbamato

25. El producto intermedio 5,6,7,8-te-
trahidro-2,2-dimetilcroman-5-ona se preparó por el -
procedimiento de V.I. Cunar y S.I. Zav'yalov, Izvest.
Akad. Nauk SSSR 1960 937; C.A. 54, 24700 f (1960). -
En una solución de 50 gms de este compuesto en 100 ml
30. de éter se añadieron, bajo una atmósfera de nitróge-

25



- no, 130 ml de una solución 3 molar de bromuro de metil magnesio en éter etílico. Cuando se hubo completado la adición, se calentó la mezcla bajo reflujo durante 2 horas, se añadieron 200 ml. de ácido sulfúrico
5. frío al 10% y se continuó con el reflujo durante 1 hora. Se separó la capa de éter, se secó y se concentró para obtener un 7,8-dihidro-2,2,5-trimetilcroman crudo. Este producto crudo se añadió a 90 gms de -
10. cloranil en 600 ml de benceno y se calentó la mezcla bajo reflujo durante 16 horas. La mezcla de la reacción se enfrió y se filtró. Se lavó el filtrado, se secó y se concentró para obtener un aceite pardo, que se purificó mediante cromatografiado a través de una
15. columna de alúmina empleando etano como eluyente, para obtener 2,2,5-trimetilcroman purificado; temp. de ebullición 60-61°/0,1 mm.

- El 2,2,5-trimetilcroman (16 gms) se reaccionó con n-butil-litio (6,4 gms) y el producto litiado se trató con oxígeno, según el procedimiento descrito en el Ejemplo 5, para obtener 1,5 gms de
20. 2,2,5-trimetil-8-cromanol. Este producto se reaccionó con isocianato de metilo como en el Ejemplo 5, para obtenerse 1,2 gms de 2,2,5-trimetil-8-cromanil metilcarbamato; temp. fusión, 132,5-133,5°C. después -
25. de su recristalización a partir de hexano.

Análisis: Calculado para $C_{14}H_{19}NO_3$; C 67,44, H 7,68, N 5,62;

Hallado: C 67,16, H 7,58, N 5,55.

- Se probó la actividad insecticida de este compuesto mediante el procedimiento expuesto
30. en el ejemplo 1, A 1250 ppm, se obtuvo una mortalidad



del 80% de escarabajos de alubia mejicana, 100% del insecto del algodoncillo, 100% del Rincóforo del ciruelo y 100% de aradores fitófagos.

EJEMPLO 8

5. Preparación y Propiedades Plaguicidas del 5-cloro-2,2-dimetil-8-cromanil metilcarbamato.

Se cloró 2,2-dimetil-8-cromanol de la forma siguiente: A una solución agitada de 18 gms de 2,2-dimetil-8-cromanol en 50 ml de cloroformo se añadieron gota a gota 13,5 gms de cloruro sulfurilo. La evolución de gas comenzó inmediatamente. La mezcla se agitó durante toda la noche a temperatura ambiente. El disolvente se separó mediante evaporación y se destiló el residuo a través de una columna de banda de hilado para producir 2,2 gms de 5-cloro-2,2-dimetil-8-cromanol; temp. ebul. 132-145°C/0,05 mm.

15. Análisis: Calculado para $C_{11}H_{13}ClO_2$: C 62,11, H 6,15; Hallado: C 61,66, H 6,30.

20. Siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, este compuesto a 1250 ppm produjo una mortalidad del 90% de escarabajos de la alubia mejicana, 80% de aradores fitófagos, 100% de áfidos del guisante 100% de insectos del algodoncillo y 100% del rincóforo del ciruelo.

25. EJEMPLO 9

Preparación y propiedades pesticidas del 2,2-dipropil-8-cromanil metilcarbamato.

30. Siguiendo el procedimiento expuesto en el Ejemplo 6, se sometió a reacción bromuro de propil-magnesio con croman-2-ona, para formar 1-(o-hi



- droxi-fenil)-3-propil-3-hexanol; temp. fusión 64-56°C. Mediante la acción del ácido acético en presencia de ácido sulfúrico, este producto se cicliza para obtener 2,2-dipropilcroman; temp. ebul. 71-74°C/0,007 mm, que se convirtió por litiación y oxidación, también como en el Ejemplo 5, en 2,2-dipropil-8-cromanol; temp. ebul. 95°C/0,25 mm. La reacción de este cromanol con isocianato de metilo según el procedimiento del Ejemplo 5 dió 2,2-dipropil-8-cromanil metilcarbamato; temp. de fusión 99-100°C.

10. Análisis: Calculado para $C_{17}H_{25}NO_3$: C 70,07, H 8,65, N 4,81
Hallado: C 70,36, H 8,78, N 4,83

15. Siguiendo los procedimientos del Ejemplo 1, este compuesto produjo una mortalidad del 100% de escarabajos de la alubia mejicana a 1250 ppm.

EJEMPLO 10

Preparación y propiedades plaguicidas del 6-sec-butil-2,2-dimetil-8-cromanil metilcarbamato.

20. A una solución de 500 gms de isopreno y 200 gms de 4-sec-butilfenol en 1500 ml de ácido acético glacial se añadieron 30 gms de cloruro de cinc anhidro y 30 gotas de ácido sulfúrico concentrado. Al cabo de una hora, se añadieron 20 gotas más de ácido sulfúrico, seguidas de otras 20 gotas una hora más tarde. Se continuó la agitación a temperatura ambiente durante 4 días. Entonces se vertió la mezcla en 1 litro de agua, se separó la capa orgánica y se lavó, secó, y concentró en un evaporador. La destilación del producto a aproximadamente 123-203°C/10 mm dió 134 gms de 6-sec-butil-2,2-dimetilcroman cru-
- 25.
- 30.

25



do, que en una nueva destilación fraccional hirvió a 141-144°/13 mm.

Análisis: Calculado para $C_{15}H_{22}O$: C 82,52, H 10,16;

Hallado: C 82,67, H 10,02.

5. Este producto se hidroxilató mediante tratamiento con n-butil-litio y con oxígeno, como en el Ejemplo 5, para obtener 6-sec-butil-2,2-cimetil-8-cromanol; temp. de ebul. 91-95°C/0,2 mm.
- Análisis: Calculado para $C_{17}H_{25}NO_3$: C 70,07, H 8,65, N 4,81
10. Hallado: C 70,21, H 8,50, N 5,03

Siguiendo el procedimiento de experimentación del Ejemplo 1, este compuesto a 1250 ppm produjo una mortalidad del 92% de mosca común.

EJEMPLO 11

15. Preparación y propiedades plaguicidas del 2,2,7-trimetil-8-cromanil metilcarbamato.

- Se preparó 2,2,7-trimetilcroman de la forma siguiente: Se purgó con nitrógeno una suspensión anhidra de hidruro de sodio (88,8 gms) en 400 ml de benceno y se añadieron lentamente 209,1 gms de m-cresol en 500 ml de benceno. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas. La suspensión de sal de sodio se enfrió a 5°C y se añadió gota a gota 219,7 gms de 1-cloro-3-metil-2-buteno mientras se mantenía la temperatura a 5°C. Al cabo de dos horas de mantener la mezcla a esta temperatura, se continuó agitando durante tres días sin refrigeración externa. Entonces se calentó la mezcla bajo reflujo durante 1 hora, se enfrió a temperatura ambiente y se aciduló con ácido sulfúrico diluido. Se separó -
- 20.
- 25.
- 30.



- la capa orgánica y se quitó el benzano por evaporación para obtener 354,5 gms de un aceite rojo oscuro. A esta mezcla cruda de 2-(3-metil-2-buten-1-il)-3- y -5-metilfenoles se añadieron gota a gota 7 ml. de ácido sulfúrico concentrado. La temperatura se elevó rápidamente a 100°C y comenzó entonces a descender. Se añadieron a temperatura ambiente 500 ml de benzeno. La solución de benzeno se lavó con una solución de bicarbonato sódico diluido, después con agua, se secó y se evaporó el benzeno. El residuo se destiló a presión reducida para obtener 152,1 gms de una mezcla de 2,2,5- y 2,2,7-trimetilcromanos; temp. ebul. 99-124°/15 mm. Esta mezcla se separó empleando un cromatógrafo de gas. El 2,2,7-trimetilcroman se identificó mediante resonancia magnética nuclear.

Se trató 2,2,7-trimetilcroman con n-butilitio y oxígeno como en el Ejemplo 5, para obtener 2,2,7-trimetil-8-cromanol; temp. ebul. 79°C/0,03 mm.

20. Análisis: Calculado para $C_{14}H_{19}NO_3$: C 67,44, H 7,68;
Hallado: C 67,59, H 7,44.

Siguiendo el procedimiento de experimentación del Ejemplo 1, este producto exhibió a 1250 ppm una mortalidad del 95% del insecto del algo doncillo y de un 45% del rincóforo del ciruelo.

EJEMPLO 12

Preparación y propiedades plaguicidas del 2,2-dimetil-8-cromanil dimetilcarbamato.

30. Se añadió gota a gota a temperatura ambiente 2,2-dimetil-8-cromanol (26,7 gms), pre



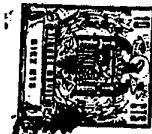
25

- parado como en el Ejemplo 1, a una solución de metóxido de sodio, preparado disolviendo 3,45 gms de metal de sodio en 50 ml de metanol. Se calentó la mezcla a 50°C durante una hora y se eliminó el metanol mediante destilación a presión reducida. El sólido adherido resultante se trituró con hexano y se filtró obteniéndose un polvo blanco. A una solución de 13,5 gms de esta sal de sodio en 75 ml de dioxano se añadieron gota a gota 7,5 gms de cloruro de dimetilcarbamoil. Después de terminarse la reacción exotérmica, se calentó la lechada a 75°C durante dos horas. Esta lechada se concentró a presión reducida y se diluyó el residuo con 100 ml de éter. Se lavó con agua la solución de éter, se secó, y se destiló para producir 7,1 gms de 2,2-dimetil-8-cromanil dimetilcarbamato; temp. ebul. 101-102°C/0,01 mm.
- Análisis: Calculado para $C_{14}H_{19}NO_3$: C 67,45, H 7,68, N 5,62
Hallado: C 67,57, H 7,50, N 5,90
- Cuando se probó el compuesto a 1250 ppm mediante el procedimiento del Ejemplo 1, se obtuvo una mortalidad del 80% de escarabajo de la alubia mejicana, 100% del áfido del guisante, 100% del insecto del algodoncillo y 100% del rincóforo del ciruelo.

EJEMPLO 13

25. Preparación y propiedades plaguicidas del 2,2-dimetil-8-cromanil propilcarbamato.
- A una solución de 11,75 gms de 2,2-dimetil-8-cromanol y 0,2 gms de 1,4-diazabicyclo (2,2,2)-octano en 75 ml de éter etílico, se añadieron gota a gota con agitación 6,0 gms de isocianato de -

25 UCI.



propilo. Se agitó la mezcla a temperatura ambiente hasta la mañana siguiente. El éter y el exceso de isocianato de propilo se separaron mediante destilación y se diluyó el residuo con éter de petróleo. Se

5. recogió el sólido obteniéndose 7,0 gms de 2,2-dimetil-8-cromanil propilcarbamato; temp. de fusión 71-72°C (a partir de hexano).

10. Cuando se probó el producto mediante el procedimiento del Ejemplo 2, este compuesto a 1250 ppm produjo una mortalidad del 100% del escarabajo de la alubia mejicana, 100% de áfidos del guisante, 100% del insecto del algodóncillo y 47% de los aradores fitófagos.

EJEMPLO 14

15. Preparación y propiedades plaguicidas del 2,2-dimetil-8-cromanil alilcarbamato

20. Se sometió a reacción 2,2-dimetil-8-cromanol (16,2 gms) con 6,0 gms de isocianato de alilo en 50 ml de benceno, según el procedimiento del Ejemplo 14, para obtenerse, después de recristalización en hexano, 8,5 gms de 2,2-dimetil-8-cromanil alilcarbamato; temp. de fusión 70-71°C.

Análisis: Calculado para $C_{15}H_{19}NO_3$: C 68,94, H 7,33, N 5,36
Hallado: C 68,89, H 7,04, N 5,47

25. Cuando este compuesto se ensayó según el procedimiento del Ejemplo 1, a 1250 ppm, produjo una mortalidad del 100% del escarabajo de la alubia mejicana, 100% de noctuidos (prodenia eridania), 100% de áfidos del guisante, 100% del insecto del algodóncillo y 90% de rincóforos del ciruelo y un 87%

30.

250



de aradores fitófagos.

EJEMPLO 15

Preparación y propiedades plaguicidas del 2,2-dimetil-8-cromanil propargilcarbamato.

5. A una solución de 25 gms de 2,2-dimetil-8-cromanil en 100 ml de benceno a 0°C se añadieron 11 ml de fosgeno líquido. Se añadieron 14,2 gms de trietilamina gota a gota, manteniéndose la temperatura entre 4 y 7°C. Se agitó la mezcla durante una hora a 5°C y después a 25°C durante dos horas.
10. Se diluyó la lechada con 150 ml de agua fría. Se separó la capa de benceno, se secó, y se concentró para producir 32,5 gms de 2,2-dimetil-8-cromanil clorofornato oleoso amarillo que se empleó sin purificación adicional.
15. Se añadió gota a gota una solución de 16,2 gms de este clorofornato crudo en 50 ml de benceno a una solución agitada de 3,7 gms de propargilamina y 6,8 gms de trietilamina en 25 ml de benceno. La lechada se agitó durante tres horas a 50-60°C, después se enfrió a 20°C y se filtró. El filtrado se lavó con agua fría, se secó y se concentró por evaporación. El aceite residual se diluyó con hexano y el sólido blanco se aisló por filtración para producir 8,0 gms de 2,2-dimetil-8-cromanil propargilcarbamato, que al recristalizarse en hexano produjo 7,0 gms de laminillas; temp. fusión 95-95,5°C.
20. Análisis: Calculado para $C_{15}H_{17}NO_3$: C 69,48, H 6,61, N 5,40; Hallado: C 69,68, H 6,74, N 5,48.
25. Cuando se probó este compuesto por el procedimiento del Ejemplo 1, a 1250 ppm, produjo
- 30.



una mortalidad del 100% del escarabajo de la alubia mejicana, 100% de noctuidos, 100% de áfidos del guisante, 100% de insecto del algodoncillo y 45% de rincóforo del ciruelo.

5. Los compuestos de este invento -
resultan tóxicos para una gran variedad de plagas do-
mésticas y del campo, además de las plagas indicadas
anteriormente. Como la mayoría de los productos qui-
micos agrícolas, no se aplican normalmente sin mez-
10. cla alguna, sino que generalmente se incorporan con
los adyuvantes y vehículos empleados normalmente pa-
ra facilitar la dispersión de ingredientes activos -
para aplicaciones químicas de la agricultura, recono-
ciendo el hecho aceptado de que la formulación y mo-
15. do de aplicación puede afectar la actividad de un ma-
terial. Los tóxicos de este invento pueden aplicarse
como pulverización o rociado, polvos o gránulos. -
Pueden formularse como gránulos de partícula de gran
tamaño, como polvos para aplicación directa, como -
20. polvos humectables, como concentrados emulsionables,
como soluciones, o como cualquiera de los demás tipos
de formulaciones, dependiendo del modo de aplicación
que se desee adoptar.
- Los polvos humectables tienen la
25. forma de partículas finamente divididas que se disper-
san fácilmente en agua u otro dispersante. Estas com-
posiciones contienen normalmente de un 5 a un 80% de
tóxico y el resto de material inerte que comprende -
agentes dispersantes, agentes emulsificantes y agen-
30. tes humectantes. El polvo puede aplicarse sobre el



- terreno como un polvo seco o, preferiblemente, como una suspensión en agua. Los vehículos típicos comprenden arcilla esméctica, arcillas de caolín, sílices y otros diluyentes inorgánicos altamente absorbentes y fácilmente humectables. Los agentes humectantes, dispersantes o emulsificantes usados en formulaciones agrícolas comprenden, por ejemplo, sulfonatos y sulfatos alquílicos y alquilarílicos y sus sales sódicas; sulfonatos de alquilamida, incluyendo las táuridas metílicas grasas; alcoholes de poliéter alquilarílico, alcoholes altos sulfatados y alcoholes de polivinilo; óxidos de polietileno; aceites animales y vegetales sulfonatados; aceites de petróleo sulfonatados; ésteres de ácido graso de alcoholes polihídricos y los productos de adición del óxido de etileno de tales ésteres; y los productos de adición de mercaptanos de cadena larga y del óxido de etileno. En el mercado hay disponibles otros diversos tipos de agentes útiles de superficie activa. El agente de superficie activa, cuando se usa, comprende normalmente del 1 al 15% en peso de composición plaguicida. Una formulación típica que se podría emplear con los productos de este invento sería la siguiente: 25,0% del 8-cromanil carbamato deseado, 72% de arcilla atapulgita, 1,5% de lignosulfonato sódico y 1,5% de sulfonato de alquilnaftaleno sódico.

Los polvos son mezclas de libre influencia del ingrediente activo con sólidos finamente divididos como son el talco, arcillas naturales, gel de sílice, pirofilita, escayola, trípolfosfatos



de calcio, carbonatos de calcio y magnesio, azufre, limo, harinas y otros sólidos orgánicos e inorgánicos que actúan como dispersantes y vehículos del tóxico. Estos sólidos finamente divididos tienen un tamaño medio de partícula inferior a unas 50 micras. Una formulación típica útil para este invento contendría 5,0% del 8-cromanil carbamato y un 95,0% de talco.

Los concentrados líquidos de utilidad comprenden los concentrados emulsionables, que son composiciones líquidas o en pasta homogénea que se dispersan fácilmente en agua u otro dispersante y que pueden consistir enteramente en el tóxico con un agente líquido o sólido emulsificante o pueden contener también un vehículo líquido, tal como el xileno, naftas aromáticas pesadas, isoforona y otros disolventes orgánicos no volátiles. Para su aplicación, estos concentrados se dispersan en agua u otro vehículo líquido y normalmente se aplica como una rociadura al área que se ha de tratar. Los porcentajes en peso del tóxico pueden variar de acuerdo con la forma en que se haya de aplicar el compuesto, pero en general comprende de un 0,5 a un 95% de ingrediente activo del peso de la composición plaguicida.

Otras formulaciones útiles para aplicaciones insecticidas o nematocidas comprenden soluciones simples del ingrediente activo en un dispersante en el que es completamente soluble en la concentración deseada, como puede ser la acetona, naftalenos alquilados, xileno u otros disolventes orgáni-



- cos. Las formulaciones granulares, que portan el tóxico en partículas relativamente bastas, tienen una utilidad particular para fumigación aérea o para la penetración en los terrenos de recubrimiento de la siembra. Los señuelos, preparados mezclando concentrados sólidos o líquidos del tóxico con un alimento apropiado, como puede ser una mezcla de nutrimento de maiz y azúcar resultar formulaciones útiles para el exterminio de plagas de insectos. También se pueden usar las pulverizaciones a presión, como son los aerosoles, en los que el ingrediente activo se dispersa en forma finamente dividida como resultado de la vaporización de un disolvente dispersante de baja ebullición, como son los freones. Todas estas técnicas para la formulación y aplicación del ingrediente activo son bien conocidas en la profesión.
- 5.
- 10.
- 15.

- Las composiciones plaguicidas pueden formularse y aplicarse con otros ingredientes activos, incluyendo otras nomatocidas, fungicidas, bactericidas, reguladores del desarrollo de plantas, fertilizantes, etc. Para aplicar el producto químico, se debe emplear, como es natural, una cantidad y una concentración eficaces del 8-cromanil carbamato.
- 20.

- Es evidente que se pueden hacer diversas modificaciones en la formulación y aplicación de los compuestos de novedad de este invento, sin salirse de los conceptos inventivos de la presente solicitud.
- 25.

N O T A

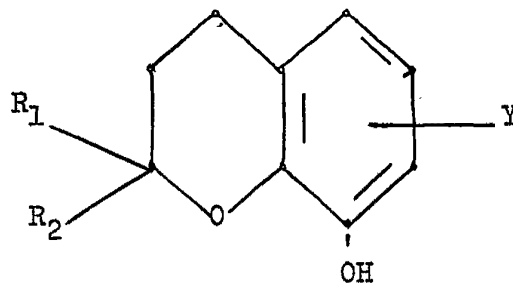
30. Descrita suficientemente la natu-

25 OCT. 1966

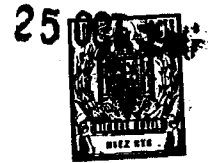


raleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a dos solicitudes de patente presentadas en Norteamérica números Ser. 472.335 de 15 de julio de 1.965 y 556.259 de 9 de junio de 1966 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 sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION PLAGUICIDA"; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para la preparación de una composición plaguicida, caracterizado porque comprende mezclar un extendedor en una cantidad efectiva de un 8-cromanil carbamato de fórmula:

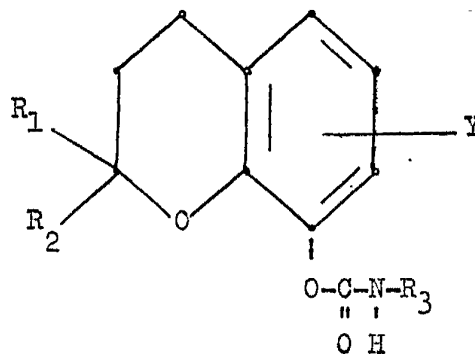


20. en la que los símbolos R₁ y R₂ se eligen cada uno del grupo consistente en hidrógeno y grupos alifáticos con uno a tres átomos de carbono, aproximadamente; los símbolos R₃ y R₄ se eligen cada uno del gru-



5. po consistente en hidrógeno, y grupos alquilo, alqueno y alquinilo con uno a tres átomos de carbono, - aproximadamente; Y representa uno o más substitutivos elegidos del grupo formado por grupos alifáticos inferiores, grupos halógenos, haloalquilo, nitro, amino y amino sustituidos, ciano, alcóxicarbonil, acilo, alquilmercapto, alcoxi y carbamato; n es un número entero de 1 a 3; y X se elige del grupo consistente en oxígeno y azufre.

10. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1 caracterizado porque el 8-cromanil carbamato tiene la fórmula:



15. en la que R₁ y R₂ se eligen cada una del grupo consistente en hidrógeno y metilo; R₃ se elige del grupo consistente en hidrógeno y radicales alifáticos con uno a tres átomos de carbono; e Y representa monosustituciones en la posición 5- o 6- y se elige del grupo consistente en hidrógeno, cloro, y alquilo inferior.

20. 3ª.- Procedimiento para la preparación de una composición plaguicida; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 25 OCT. 1966

25 OCT 1966



IMC CORPORATION,

J. GOMEZ ACEBO Y MODEL

pl. p. Filizaco: F. Hernández Ruiz

A large, stylized signature or scribble in black ink, overlapping the typed text. It consists of several loops and a long vertical stroke.