

336289

PATENTE DE INVENCION

Le A 9821-Sp.



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para preparar derivados del fluoracilamino-
triclorometilmetano de efectos insecticidas y acaricidas"

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

La presente invención se refiere a nue-
vos derivados del fluoracilaminotriclorometilmetano
que tienen propiedades insecticidas y acaricidas,
así como a un procedimiento para su obtención.

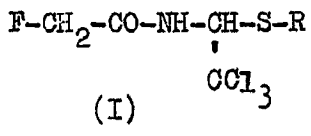
5. Ya es sabido que se pueden emplear los



carbamatos para combatir los insectos y los ácaros. En la práctica ya se emplea el α -naftil-N-metilcarbamato para la destrucción de los insectos y el 3-metil-4-dimetilaminofenil-N-metilcarbamato para combatir los ácaros (Véase pat. USA 2903478 y 3134806).

5.

Se ha descubierto que los derivados del fluoracilaminotriclorometilmetano de fórmula

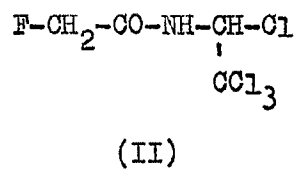


en la cual R significa nitrilo, guanilo, alcoxicarbonilo, alcoxitiocarbonilo, dialquilaminocarbonilo, acilo, alquilo, en caso dado sustituido, arilo, en caso dado sustituido, ó restos heterocíclicos, tienen fuertes propiedades insecticidas y acaricidas.

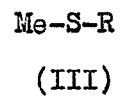
10.

También se ha descubierto que se obtienen los derivados del fluoracilaminotriclorometilmetano de fórmula (I) si el fluoracilaminotriclorometilmetano de fórmula

15.



se hace reaccionar con compuestos de fórmula



en la cual R tiene el significado arriba indicado y Me significa hidrógeno o un metal alcalino, en caso dado en presencia de aceptores de ácido.

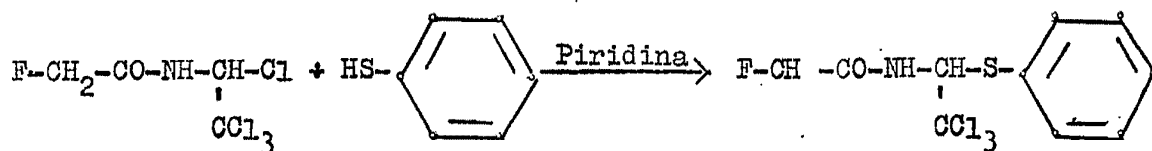
20.

336289 -3-



5. Se puede considerar extraordinariamente sorprendente que los derivados del fluoracilaminotri-clorometilmetano, que se obtiene según la presente invención, sean con respecto a los carbamatos previamente conocidos, superiores en su efecto insecticida y acaricida.

10. La reacción según la presente invención se puede representar, al emplear tiofenol como participante en la reacción, mediante el siguiente esquema de fórmulas:



(IV)

15. Los materiales de partida a emplear ya son conocidos. Los compuestos tio a emplear como participantes en la reacción están unívocamente caracterizados por la fórmula (III). En esta fórmula R₃ significa preferentemente nitrilo, guanilo, especialmente presente como sal, alcóxicarbonilo con 1 - 4 átomos de carbono, alcóxitiocarbonilo con 1-4 átomos de carbono, dialquilaminotiocarbonilo con 1-4 átomos de carbono en cada resto alquílico, un resto acilo de un ácido carboxílico orgánico preferentemente con 1 - 8 átomos de carbono, por ej. el ácido alquilcarboxílico con 1-4 átomos de carbono y el ácido benzoico, alquilo

20.

336289 -4-



5. con 1-4 átomos de carbono, en caso dado sustituido por halógeno, tal como cloro y fluor, por fenilo y naftilo, en caso dado sustituidos por halógeno, tal como cloro y fluor, alquilo con 1-4 átomos de carbono, alcoxi con 1-4 átomos de carbono y alquilm-er- capto con 1-4 átomos de carbono, así como restos heterocíclicos con 1-2 anillos, cada vez con 5-6 miembros de anillo, conteniendo por ej. 1-2 hetero- átomos del grupo nitrógeno, azufre y oxígeno. Me
10. significa preferentemente sodio o potasio.

La reacción según la presente invención se efectúa ventajosamente en presencia de diluyentes que pueden variar según los componentes de la reac- ción.

15. Como disolventes entran esencialmente en consideración: los hidrocarburos aromáticos, ta- les como bencina y benceno, los hidrocarburos clora- dos, tales como tetracloruro de carbono y cloroben- ceno, éteres, tal como dioxano, cetonas, tal como acetona, alcoholes, tales como metanol y los disol- ventes de polaridad más elevada, tales como acetoni- trilo así como también el agua.
- 20.

25. Si se emplean los compuestos tio en for- ma libre es conveniente emplear un aceptor de ácido para ligar el correspondiente ácido clorhídrico. Como tales son especialmente adecuados las aminas terci- a- rias, tales como piridina, trietilamina y trimetil- amina.

30. Si se emplean tioureas se agrega un áci- do a la reacción, convenientemente un ácido inorgánico

336289 -5-



fuerte, tal como el ácido clorhídrico o sulfúrico.

Si los compuestos tío se emplean en forma de sus sales, entonces no es necesario emplear un aceptor de ácido.

5. Las temperaturas de reacción pueden variar dentro de un cierto margen; por lo general se trabaja entre -20 y $+60^{\circ}$, preferentemente entre 15 y 50° .

10. Para la realización del procedimiento según la presente invención se emplean cantidades aproximadamente equimolares de los materiales de partida. El empleo de un exceso de uno u otro de los componentes de la reacción no aporta ventajas especiales. También el aceptor de ácido se emplea en cantidades equimolares o bien en un pequeño exceso.

15. La reacción se efectúa en la forma usual mezclando los componentes de la reacción, convenientemente empleando un disolvente, La elaboración se realiza en la forma usual, por ej. mediante filtración y ulterior concentración por evaporación del filtrado.

20. Los materiales activos según la presente invención poseen, con reducida toxicidad para los animales de sangre caliente y fitotoxicidad, fuertes propiedades insecticidas y acaricidas. Los efectos se inician con rapidez y se mantienen largo tiempo. Los materiales activos se pueden emplear por lo tanto con buen éxito para combatir los insectos perjudiciales chupadores y masticadores, dípteros y
- 25.
- 30.



ácaros.

336289

5. Entre los insectos chupadores se encuentran principalmente los pulgones, tales como *Myzus persicae*, *Doralis fabae*, *Aspidiotus hederæ*, *Lecanium hesperidum*, *Pseudococcus maritimus*; los tisanopteros, tales como *Hercinothrips femoralis*, y las chinches, tales como *Piesma quadrata* y *Cimex lectularius*.

10. Entre los insectos masticadores se encuentran principalmente las orugas de mariposas, tales como *Plutella maculipennis*, *Lymantria dispar*; los coleópteros, tales como *Sitophilus granarius* *Leptinotarsa decemlineata*, pero también las clases que viven en el suelo, tales como *Agriotes* sp. y *Melolontha melolontha*; las cucarachas, tales como

15. *Blatella germánica*; los ortópteros, tales como *Gryllus domesticus*; las termitas, tales como *Reticulitermes*; los himenópteros, tales como las hormigas.

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

25. Entre los ácaros son especialmente importantes el ácaro de araña *Tetranychidae*, *Tetranychus urticae*, *Paratetranychus pilosus*; los *Eriophyes ribis* y los tarsonémidos, tales como *Tarsonemus pallidus*; así como las garrapatas.

Los materiales activos según la presente invención muestran un efecto sistémico especialmente bueno.

30. Los materiales activos según la presen-



te invención se pueden transformar en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas se preparan en forma conocida, por ej. mezclando los materiales activos con materiales de carga, es decir, con disolventes líquidos y/o materiales de carga sólidos, en caso dado empleando agentes tensioactivos, tales como agentes de emulsión y/o de dispersión.

5.

10.

15.

20.

25.

30.

En el caso de emplear agua como medio de carga se pueden utilizar por ej. también disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos entran principalmente en consideración: los aromáticos, tales como xileno y benceno, los aromáticos clorados, tales como clorobencenos, las parafinas, tales como las fracciones del petróleo crudo, los alcoholes, tales como metanol y butanol, los disolventes fuertemente polares, tales como la dimetilformamida y el dimetil sulfóxido, así como el agua; como materiales de carga sólidos; las harinas de los minerales naturales, tales como la caolina, las arcillas, el talco y la creta, y las harinas de los minerales sintéticos, tales como el ácido silícico altamente disperso y los silicatos; como agentes de emulsión: los emulsionadores no ionógenos y aniónicos, tales como el éster polioxietilénico de un ácido graso, el éter polioxietilénico de un alcohol graso, por ej. el alquilarilpoliglicoléter, los sulfonatos alquílicos y arílicos; como agentes de dispersión: por ej. la lignina, las deslixiviaciones sulfíticas y la metil celulosa.

336289

-8-



5. Los materiales activos según la presente invención se pueden encontrar en las formulaciones en mezcla con otros materiales activos conocidos. Las formulaciones contienen por lo general entre 0,1 y 95% en peso de material activo, preferentemente entre 0,5 y 90.

10. Los materiales activos se pueden aplicar como tales, en forma de sus formulaciones o en formas de aplicación preparadas de ellas, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados listos para su empleo. La aplicación se realiza en la forma usual, por ej. mediante pulverizado, aspersión, riego, espolvoreado y esparsión.

15. Como los materiales activos desarrollan un efecto sistémico se pueden emplear encima del suelo.

20. Las concentraciones del material activo se pueden variar en un amplio margen. Por lo general se emplean concentraciones de material activo de 0,00001% hasta 20% en peso, preferentemente de 0,01 a 5%.

Ejemplo A -

Ensayo con Rhopalosiphum (Efecto sistémico)

Disolvente: 3 partes en peso de dimetilformamida

25. Emulsionador: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicól-éter.

30. Para obtener un preparado adecuado de material activo se mezcla 1 parte en peso de material activo con la cantidad de disolvente indicada, que contiene la cantidad de emulsionador menciona-

336289 -9-



da, y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

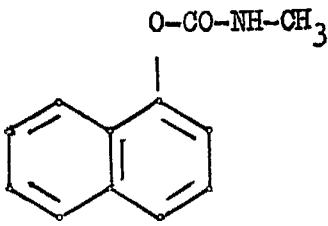
5. Con el preparado de material activo se riegan plantas de avena (*Avena sativa*) que están fuertemente infestadas con el pulgón de la avena *Rhopalosiphum padi*, de manera que el preparado de material activo penetre en el suelo sin humedecer las plantas de avena. El material activo es así recogido por la planta desde el suelo y llega de esta manera a las hojas infestadas.
- 10.

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

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

336289¹⁰⁻T a b l a

(Insectos perjudiciales a las plantas)

Materiales activos	Concentración del material activo en %	Grado de muertes en % después de 8 días
 (conocido)	0,2 0,02	100 0
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{F-CH}_2\text{-CO-NH-CH-S-C=NH} \\ \\ \text{CCl}_3 \end{array} \cdot \text{HCl}$	0,2 0,02 0,002	100 100 100
$\begin{array}{c} \text{F-CH}_2\text{-CO-NH-CH-SCN} \\ \\ \text{CCl}_3 \end{array}$	0,2 0,02 0,002	100 100 98
$\begin{array}{c} \text{F-CH}_2\text{-CO-NH-CH-SC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CCl}_3 \end{array}$	0,2 0,02 0,002	100 100 95

Ejemplo B -

Ensayo con Tetranychus

Disolvente: 3 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionador: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicol-

336289

-11-



5. Para obtener un preparado adecuado de material activo 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 rocian plantas de judía (*Phaseolus vulgaris*) que tienen una altura aproximada de 10-30 cm, hasta estar húmedas y goteando. Estas plantas de judías están fuertemente infestadas por *Tetranychus urticae* en todos los estados de desarrollo.

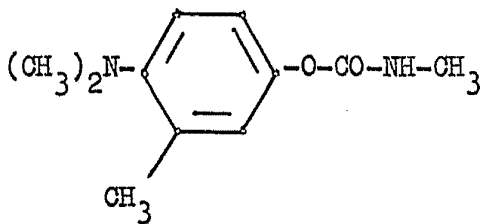
15. Después de los tiempos indicados se determina la eficacia del preparado de material activo contando los animales muertos. El grado de muertes así obtenido se expresa en %. 100% significa que se mataron todos los ácaros, 0% significa que no mató ningún ácaro.

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



(Acaros perjudiciales a las plantas)

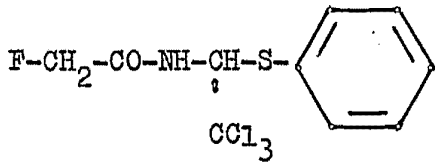
Materiales activos	Concentración del material activo en %	Grado de muertes en % después de 8 días
--------------------	--	---



0,2

70

(conocido)



0,2

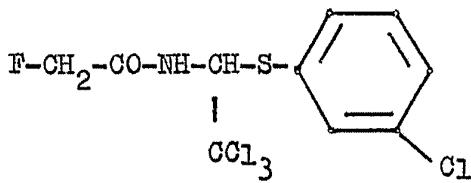
100

0,02

100

0,002

50

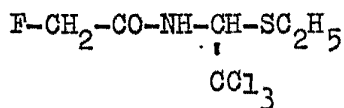


0,2

100

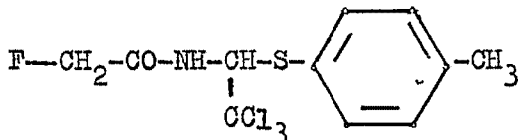
0,02

100



0,2

100



0,2

90

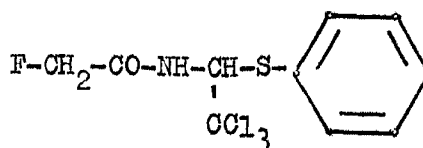
0,02

50



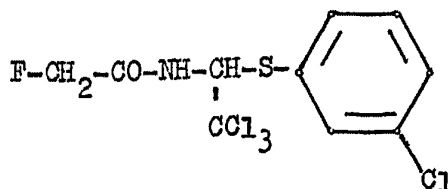
Ejemplo 1 -

336239

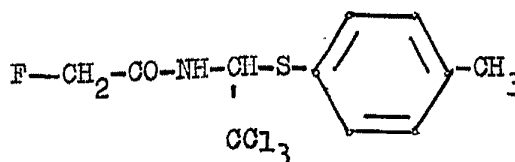


- 74 g (3/10 moles) de fluoracetilamino-triclorometilclorometano se suspendieron en 200 cc de éter y se gotearon 33 g (3/10 moles) de tiofenol.
5. A 15° se agregaron aún 24 g (3/10 moles) de piridina. La reacción fué exotérmica. Se siguió agitando durante 10 horas a temperatura ambiente, después se filtró con aspiración el hidrocioruro. La solución de éter se concentró por evaporación. Se obtuvo así
10. un producto del p.f. 64° que se recristalizó en ciclohexano/éter de petróleo.

En forma análoga se obtuvo:



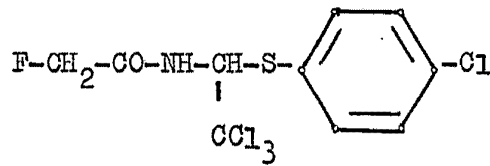
P.f. 80-81°, recristalizado en ciclohexano/éter de petróleo. Rendimiento teórico: 48%.



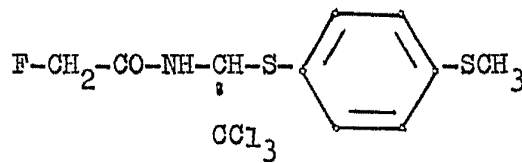
336289



P.f. 67-68°, recristalizado en ciclohexano/éter de petróleo. Rendimiento teórico 37%

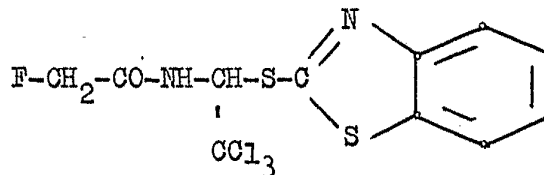


P.f. 75°, recristalizado en ligroina. Rendimiento teórico: 48%.



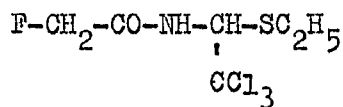
5.

P.f. 76°. Rendimiento teórico: 41,5%.



Rendimiento teórico: 41%.

Análisis: $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2\text{OCl}_3\text{F}$	N	S
Calculado:	7,5 %	17,2 %
Hallado:	7,37%	17,96 %



10.

P.f. 85°, recristalizado en alcohol.

336289₋₁₆₋

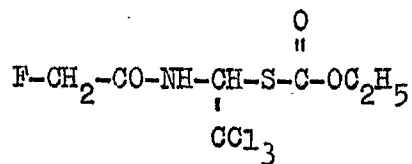


marrón rojizo. Rendimiento 63 g (= 48,5% teórico).

Análisis:	$C_5H_4ON_2SCl_3F$	N	S	Cl
Calculado:		10,58 %	12,06 %	40,03 %
Hallado:		10,23 %	10,46 %	38,75 %

5.

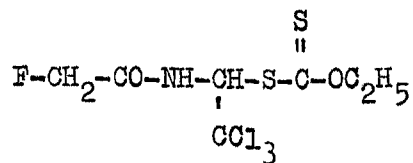
Ejemplo 4 -



73 g (3/10 moles) de fluoracilaminotri-clorometilclorometano se disolvieron en 200 cc de acetona y a 15° se mezcló con 43 g (3/10 moles) de O-etiltiocarbonato de potasio. Se siguió agitando en frío durante varias horas y después se separó por filtración el cloruro potásico. El filtrado se concentró por evaporación. El nuevo compuesto tenía un p.f. de 60°.

10.

Rendimiento: 26 g (= 28% teórico).

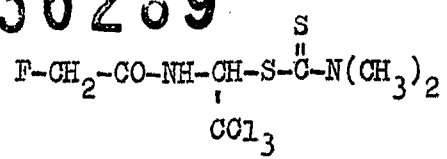


15.

Rendimiento teórico: 26%.

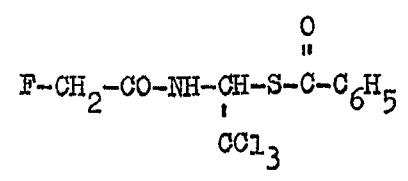
Análisis:	$C_7H_9O_2S_2NC_2F$	N	Cl	F
Calculado:		4,26 %	32,4 %	5,79 %
Hallado:		4,60 %	32,7 %	5,59 %

336289 -17-



Rendimiento teórico: 50%.

Análisis:	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{NO}_2\text{SCl}_3\text{F}$	N	Cl	F
Calculado:		8,56 %	32,6 %	5,81 %
Hallado:		8,91 %	32,39 %	5,50 %



5. Rendimiento teórico: 56%.

Análisis:	$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_2\text{SCl}_3\text{F}$	N	S	Cl
Calculado:		4,06 %	9,30 %	30,9 %
Hallado:		3,46 %	9,11 %	29,64 %

N O T A

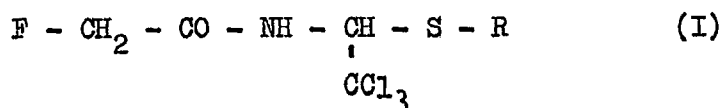
10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.
15. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Alemania nº F 48 316 IVb/12 o de 2 de febrero de 1966 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor,
20. siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención



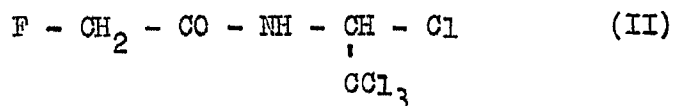
336289 -18-

por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR DERIVADOS DEL FLUORACILAMINOTRICLOROMETILMETANO DE EFECTOS INSECTICIDAS Y ACARICIDAS"; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª - Procedimiento para preparar derivados del fluoracilaminotriclorometilmetano de efectos insecticidas y acaricidas, de fórmula general



10. en la que R significa nitrilo, guanilo, alcoxicarbonilo, alcoxitiocarbonilo, dialquilaminocarbonilo, acilo, alquilo, en caso dado sustituido, arilo, en caso dado sustituido, o restos heterocíclicos, caracterizado porque el fluoracilaminotriclorometilclorometano de fórmula general



15. se hace reaccionar con compuestos de fórmula general
- $$\text{Me} - \text{S} - \text{R} \quad (\text{III})$$

en la que R tiene el significado arriba indicado y Me significa hidrógeno o un metal alcalino, en presencia de disolventes orgánicos inertes a temperaturas entre -20 y +60°C, preferentemente entre 15 y 50°C.

20. 2ª - Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como disolventes orgánicos se emplean los hidrocarburos aromáticos tales

336289 -19-



5. como bencina y benceno, los hidrocarburos clorados, tales como tetracloruro de carbono y clorobenceno, éteres, tal como dioxano, cetonas tal como acetona, alcoholes, tales como metanol y los disolventes de polaridad más elevada, tales como acetonitrilo así como también el agua.

3ª - Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de un aceptor de ácido.

10. 4ª - Procedimiento, según la reivindicación 3ª, caracterizado porque como aceptor de ácido se emplea hidróxido sódico o potásico, carbonato sódico o potásico.

15. 5ª - Procedimiento para preparar derivados del fluoracilaminotriclorometilmetano de efectos insecticidas y acaricidas, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

31 EN 1967

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GOMEZ ACOSTA Y MODI
p. p. Firmado: A. GARCIA BRAVO