

337344

28 FEB. 1951



PATENTE DE INVENCION

U.S.A. Ser. Nº 532.871

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR m-AMILFENIL  
N-METILCARBAMATOS DE EFECTO INSECTICIDA".

*Solicitante:* CHEVRON RESEARCH COMPANY, entidad norteamericana, residente en : 200 Busch Street,  
SAN FRANCISCO, CALIFORNIA, 94120, EE.UU.de A.

Este invento se refiere a un procedimiento completo y único para preparar mezclas insecticidas enérgicas de m-(C<sub>5</sub>-alquil)fenil N-metilcarbamatos; mas especialmente, se refiere a un procedimiento -para preparar composiciones insecticidas que contengan

5.

337344



5. n-(1-etilpropil)-fenil N-metilcarbamato, y m-(1-metilbutil)fenil N-metilcarbamato- una característica del cual implica el hacer reaccionar, en presencia de arcilla montmorillonita, una fracción  $C_5$ , craqueada, de olefina cérea.

10. Tanto el m-(1-metilbutil)fenil N-metilcarbamato como el n-(1-etilpropil)fenil N-metilcarbamato, se sabe que poseen propiedades de inhibición de la "colinesterasa". En la actualidad, el compuesto metilbutílico se prepara por una alquilación de clorobenceno con cloruro de aluminio, seguida por hidrólisis, carbamitación y fases complicadas de purificación. El compuesto etilpropílico, se obtiene en la actualidad utilizando una enérgica reacción de Grignard. Desde el punto de vista industrial, no resulta práctica ninguna de estas preparaciones.

20. Un intento distinto para la obtención de estos valiosos carbamatos, se sugiere por la tecnología conocida, por la meta-alquilación del fenol. Esta técnica enseña a hacer reaccionar las olefinas con fenol en presencia de un catalizador de arcilla con adición de ácido libre durante un tiempo suficiente para proporcionar la alquilación orto- y para-. Aumentando la temperatura de la mezcla de reacción, el orto- y el para-alquilato se isomerizan a la forma meta. El meta- $C_5$ -alquil fenol puede a continuación carbamitarse por métodos conocidos. Este medio, a primera vista, parece proporcionar un procedimiento fácil y eficiente para obtener estos valiosos carbamatos. Parece especialmente ventajoso en vista del gran suministro de olefina

25.

30.

- 3 -  
337344



C<sub>5</sub> disponible en los productos céreos craquizados, fracción corrientemente empleada como combustible.

Desgraciadamente, sin embargo, la aplicación directa de esta técnica de alquilación a fracciones corrientes

5. C<sub>5</sub> de olefina cérea craquizada, con fenol, no produce más que cantidades pequeñas o nulas de metaalquilatos.

Sorprendentemente, se ha observado que utilizando determinadas arcillas montmorillonita y llevando a cabo un tratamiento previo crítico de la carga

10. de olefina para reducir su contenido de diolefina, se obtiene un elevado rendimiento de meta-C<sub>5</sub>-alquil fenoles. Además, estos fenoles pueden purificarse fácilmente y comprenden una mezcla de los compuestos 1-metilbutílico y 1-etilpropílico. La metilcarbamoilación
15. de estos fenoles, proporciona una composición insecticida enérgica.

La composición de la fracción C<sub>5</sub> de olefina cérea craquizada, constituye un aspecto importante de este invento. Los dienos que normalmente se encuentran en las fracciones C<sub>5</sub> de olefina cérea craquizada, tales como 1,3-pentadieno, 1,4-pentadieno e isopreno, se ha observado que contaminan la arcilla. Cada uno de ellos parece contaminarla en proporción distinta. Según el

20. dieno, se ha comprobado que si la relación ponderal de dieno a arcilla excede de 0,03 a 0,09 aproximadamente, la arcilla se contamina antes de que la isomerización llegue al equilibrio. El uso de cantidades apreciables
25. de arcilla en el procedimiento no es conveniente. Ocasiona dificultades en la filtración produce elevadas
- 30.

337344



pérdidas mecánicas y aumenta los costes del tratamiento.

- De acuerdo con este invento, los dienos en la fracción  $C_5$  craquizada de olefina cérea, se reducen a menos del 5% en peso aproximadamente, antes de la alquilación. Normalmente una fracción  $C_5$  de olefina cérea craquizada, contiene por encima del 5% en peso, y posiblemente hasta el 25-30% en peso de dienos. Estos dienos pueden reducirse por tratamientos químicos o físicos, tales como la destilación, tratamiento por gel de sílice, tratamiento por ácido y similares. Convenientemente, se reducirán por destilación. Comúnmente, la fracción destilada contendrá todavía 2-5% en peso de dienos. En este caso la relación ponderal de arcilla a fracción destilada será de 0,6:1 a 1,5:1 aproximadamente. El que se use el extremo superior de esta gama, depende de la composición del 2-5% en peso de dienos. Si esta parte diénica contiene dienos de contaminación muy rápida, principalmente, debe utilizarse el límite superior.
- En términos más específicos, el procedimiento de este invento comprende el hacer reaccionar una fracción  $C_5$  de olefina cérea craquizada -en la que los dienos se hayan reducido a no más del 5% en peso aproximadamente- con fenol en exceso, en presencia de una arcilla de montmorillonita ácido-activada, de metal del grupo II siendo la relación de arcilla a fracción de 0,6-1,5:1, a 40-110°C aproximadamente, durante un tiempo suficiente para alquilar dicho fenol, aumentando a continuación la temperatura hasta alrededor de 140 a 200°C (con preferencia alrededor de 180 a 185°C)
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.

- 5 -  
337344

FEB. 28



durante 1 a 20 horas, recuperando los alquil fenoles  $C_5$  secundarios de la mezcla de reacción y metilcarbamoylando estos fenoles.

5. El producto de este procedimiento es una composición insecticida altamente activa que contiene m-(1-etilpropil)fenil N-metilcarbamato y m-(1-metilbutil)fenil N-metilcarbamato, en una relación ponderal de 1:2,5 a 1:6 aproximadamente.

10. En este procedimiento se utilizan las arcillas montmorillonita de metales del grupo II que normalmente contienen  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $F_2O_3$ ,  $FeO$ ,  $MnO$ ,  $ZnO$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $Li_2O$ ,  $TiO_2$  y trazas de otros compuestos. Convenientemente las montmorillonitas de metales alcalino-térreos, con preferencia montmorillonitas cálcicas, con un pequeño contenido de hierro (inferior al 3% en peso aproximadamente) serán las empleadas.

15. Los iones metálicos del grupo II, tales como Ca, Ba, Sr, Zn, Cd y Mg ocupan la mayor parte de las posiciones de cambio de base de estas arcillas. Un pequeño número de posiciones pueden estar ocupadas por otros cationes, tales como cationes de metal alcalino. El hierro y otros metales de transición, pueden ser coloidales o isomorfos.

20. La arcilla puede activarse con ácido "in situ" o antes, añadiéndola a la mezcla de alquilación. Cuando se activa "in situ" la arcilla bruta se seca primero hasta que contenga aproximadamente de 5 a 8% en peso de agua. Hay que cuidar de no secar con exceso la arcilla ya que podría dar lugar a la desactivación parcial. Corrientemente se consigue un secado suficiente
- 25.
- 30.

337342



- a 100-120°C durante 2 a 3 horas. Después del secado, la arcilla se agrega a la mezcla de reacción junto con de 0,02 a 0,1 g de ácido por gramo de arcilla. Pueden usarse ácidos minerales, tales como el sulfúrico y el fosfórico. Determinados ácidos orgánicos, tales como el tolueno sulfónico, son también adecuados. Se obtienen los mejores resultados con ácido sulfúrico.
- 5.
- Cuando se activa previamente, la arcilla se
10. pone en contacto con una solución de ácido anhídrico, tal como ácido sulfúrico en éter. La pasta se filtra y se lava repetidamente con disolvente para eliminar el exceso de ácido. Después de un corto secado, la arcilla constituye un buen catalizador de isomerización, sin añadir más ácido.
- 15.
- Al aplicar el procedimiento de este invento, la arcilla ácido-activada se añade al fenol. La fracción C<sub>5</sub> de olefina se agrega luego gradualmente a esta mezcla, manteniendo el fenol en exceso. Los reactivos
20. han de estar lo más exentos de agua posible. Durante la adición, la temperatura se mantiene alrededor de 40°C a 110°C aproximadamente, con preferencia de 80 a 110°C. La temperatura se aumenta a continuación rápidamente a unos 140-200°C, con preferencia a 180-185°C,
25. durante 1 a 20 horas. Al final de este período, la arcilla se filtra y el filtrado se destila proporcionando una fracción de sec-amil-fenol que hierve a unos 125-145°C, sometido a 10-20 mm de mercurio aproximadamente. Este destilado que contiene aproximadamente 60-
30. 70% en peso de meta-amil fenol, se metilcarbamoila

337344



haciéndolo reaccionar con isocianato de metilo o con fosgeno y metilamina. Para los mejores resultados de este procedimiento, se utilizará una relación molar de fenol a fracción C<sub>5</sub> de olefina, de 1,5 a 3,1 aproximadamente.

5.

Para metilcarbamoilar el destilado, pueden utilizarse técnicas conocidas. Si se emplea metilisocianato, los C<sub>5</sub>-alquil fenoles se hacen reaccionar con aquél a 20-50°C aproximadamente; en la reacción se utilizan ventajosamente cantidades catalíticas de aminas terciarias, tales como trietilamina.

10.

Si se utiliza fosgeno, el fenol o el fenato metálico correspondiente, se hace reaccionar con aquél para formar un cloroformiato, que se hace reaccionar con metilamina para obtener el carbamato.

15.

Los ejemplos siguientes aclaran el procedimiento de este invento y su singularidad. Se destinan solamente a la aclaración y no limitan este invento en modo alguno.

20.

EJEMPLO 1 -

Una arcilla natura de montmorillonita cálcica, denominada Bentolita I y de la composición típica siguiente (pesos %):

25.

SiO <sub>2</sub>	65.20	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.30	TiO <sub>2</sub>	0.15
MgO	4.10	Na <sub>2</sub> O	0.19
CaO	1.66	K <sub>2</sub> O	0.04

se secó a 110°C durante 3 horas. Se añadieron a un recipiente que contenía 94,1 partes de fenol, 25,6 partes de arcilla y 16,3 partes de ácido sulfúrico

30.

337344



concentrado. A la mezcla fenólica y durante 30 minutos, se agregaron 42,06 partes de una fracción de olefina cérea C<sub>5</sub>, craquizada, que se había destilado cuidadosamente para reducir al mínimo los dienos (análisis

5. cromatográfico gas-líquido: 2,7% en peso de dieno, y 93,6% en peso de 1-pentenos). La reacción fue exotérmica y la temperatura, de 100 a 110°C durante la adición. Después de la adición, la temperatura se elevó a 185°C, punto de reflujo de la mezcla. En alcanzar el
10. reflujo se tardaron 30 minutos. El reflujo se conservó durante 4 horas, recogiendo muestras cada hora. Cada muestra se analizó por cromatografía gas-líquido, con respecto al contenido de *o*, *p* y *m*-C<sub>5</sub>-alquilfenol. Los análisis fueron:

15. Distribución de isómero en el  
C<sub>5</sub>-alquil fenol

Muestra (horas)	<u>Orto</u>	<u>Para</u>	<u>Meta</u>
1	12	22	66
2	11.5	20.5	68
20. 3	11	20	69
4	10	20	70

La distribución de isómeros a las 4 horas, representaba aproximadamente una mezcla en equilibrio.

25. Al cabo de 4 horas, la arcilla se separó por filtración a 50°C, y se lavó con benceno y metanol. El filtrado se destiló y se recuperaron 59,6 g de la mezcla isómera antes descrita, a 125-145°C y 10-15 mm de mercurio.

30. Se introdujo en un frasco 41,05 g de la mezcla isómera a la que se añadió 0,20 g de trietilamina.

337344



5. La mezcla se enfrió a 25°C y se agregaron, durante 2 horas, 14,69 g de isocianato de metilo. Después de varias horas, se separó el exceso de isocianato, sometido a vacío. La temperatura se elevó a continuación a 30-35°C y se hizo pasar HCl a través de la mezcla, para neutralizar la trietilamina. El HCl disuelto se separó luego a 35-40°C en vacío. El análisis del residuo demostró que contenía 98,7% en peso de N-metilcarbamato de sec-amilfenilo.

10. EJEMPLO 2 -

15. Se realizó la reacción de fenol con una fracción típica de olefina C<sub>5</sub> obtenida por craquización mediante vapor de una cera (que contenía 43,8% en peso de 1-penteno y 20,8% en peso de dieno), de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 1. Después de 3 horas a 185°C y mediante el análisis cromatográfico gas-líquido, no se descubrió fenol meta-C<sub>5</sub>-alquílico.

20. Se realizaron otras alquilaciones e isomerizaciones con fracciones C<sub>5</sub> de olefina cérea craquizada, destiladas, como se describe en el Ejemplo 1. Los detalles de estas reacciones figuran en la Tabla siguiente. Todos los porcentajes son ponderales. La arcilla en los ejemplos 3 y 4, fue Bentolita L.

337344

337344

Ejemplo Nº	Fenol g	Arcilla g	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> g	Olefinas ceras C % crequizedas	g penteno dieno	Alquilación gC minutos	Isomerización gC Horas	Alquilfenol C total en el filtrado %	Distribución de isómeros C <sub>5</sub> de alquil fenol-% orto para meta				
3	310.5	64.0	3.5	105.2 94.5	3.9	100- 110	20	180- 185	2-2/3	37.8	7.7	21.1	71.2
4	263	42.6	2.35	70.1 94.4	4.3	105- 110	20	180- 185	4	27.96	8.8	20.4	70.8

337344

Ejemplo Nº	Fenol g	Arcilla g	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> g	Olefinas ceras C <sub>5</sub> craquizadas		Alquil gC	
				g	% penteno dieno		
3	310.5	64.0	3.5	105.2	94.5	3.9	100- 110
4	263	42.6	2.35	70.1	94.4	4.3	105- 110



337344

Áreas C <sub>5</sub> adadas % m dieno	Alquilación		Isomerización		Alquilfenol C <sub>5</sub> total en el filtrado %	Distribución de isómeros C <sub>5</sub> de alquil fenol-%		
	°C	minutos	°C	Horas		orto	para	meta
3.9	100- 110	20	180- 185	2-2/3	37.8	7.7	21.1	71.2
4.3	105- 110	20	180- 185	4	27.96	8.8	20.4	70.8

337344



Utilizando el método descrito en el Ejemplo 1, las mezclas C<sub>5</sub>-amil fenol, obtenidas en los Ejemplos 3 y 4, pueden metilcarbamoilarse, para proporcionar una mezcla insecticida.

5. Los Ejemplos siguientes demuestran el efecto perjudicial que los dienos ejercen sobre la isomerización. Los Ejemplos 5 y 7 muestran de qué modo los dienos específicos normalmente encontrados en las fracciones de olefinas C<sub>5</sub> obtenidas por la craquización de las ceras mediante vapor, afectan la isomerización. Se utilizó el método del Ejemplo 1 con mezclas de penteno-1 y el dieno indicado substituído por la fracción cérea craquizada. Se obtuvieron los resultados siguientes:

Ejem plo.	Dieno	Peso % de dieno en la carga de olefina.	% de isómero en el alquil- fenol C <sub>5</sub> , después de			
			1 hora	2 horas	3 horas	4 horas
5	1,3-pentadieno	10	10	13	15	19
		5	48	61,5	66	68
6	1,4-pentadieno	10	12,5	20	20	
		5	57.5		68.5	69
7	isopreno	5	31		43,5	48
		3	35		46	49,5
		2	64.5	67	69	69

Estos resultados evidencian que el isopreno es el más contaminante y el 1,4-pentadieno, el menos contaminante.

30. Al utilizar el producto insecticida preparado por el proceso único de este invento, para matar

337344



- insectos, son posibles variaciones considerables en su formulación. Puede administrarse con soporte biológicamente inertes sólidos o líquidos, solo o con otros compuestos pesticidas. Si se desea, pueden utilizarse también agentes adecuados de superficie activa.
- 5.

- Como resultará evidente para los peritos en la materia, pueden introducirse o seguirse varias modificaciones en este invento, después de la descripción y discusión anterior, sin separarse del espíritu y alcance de la Memoria ni del campo de las reivindicaciones siguientes.
- 10.

- 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 en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica, con fecha 9 de marzo de 1966, bajo el Nº Ser. 532.871, 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: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR m-AMILFENIL N-METILCARBAMATOS DE EFECTO INSECTICIDA"; caracterizándose por lo siguiente:
- 15.
- 20.
- 25.

- 1ª.- Procedimiento para preparar m-Amilfenil N-metilcarbamatos de efecto insecticida, caracterizado por comprender el hacer reaccionar una fracción de
- 30.



337344

- olefina cérea  $C_5$ , craquizada, en la que las diolefinas se han reducido a no más del 5% en peso aproximadamente, con fenol en exceso, en presencia de una arcilla de montmorillonita ácido-activa metálica del grupo segundo, siendo la relación ponderal de arcilla a fracción, de 0,6 a 1,5:1 aproximadamente a unos 40 a 110°C aproximadamente, durante un tiempo suficiente para alquilar el mencionado fenol, el aumentar a continuación la temperatura a unos 140-200°C durante alrededor de 1 a 20 horas; el recuperar sec-alquilfenoles  $C_5$  de la mezcla de reacción, y el metilcarbamoilar dichos alquilfenoles  $C_5$  secundarios.
5. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la arcilla es una montmorillonita de metal alcalino-térreo con menos del 3% en peso de hierro.
10. 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 2ª, caracterizado porque la montmorillonita de metal alcalino-térreo es una montmorillonita Ca-Mg.
15. 4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la temperatura, después de la alquilación, se aumenta a 180-185°C.
20. 5ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la arcilla se activa con ácido mediante ácido sulfúrico.
25. 5ª.- "Procedimiento para preparar m-amilfenil N-metilcarbamatos de efecto insecticida"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

337344



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

Madrid, 28 FEB. 1961

CHEVRON RESEARCH COMPANY,

J. GÓMEZ ACEBO Y MODEI  
P. P. Firmado: F. Hernández Ruiz

