

339984

PATENTE DE INVENCION

Le A 10 005-Sp.
=====



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de un medio insectici
cida a base de carbamatos de oximas".

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

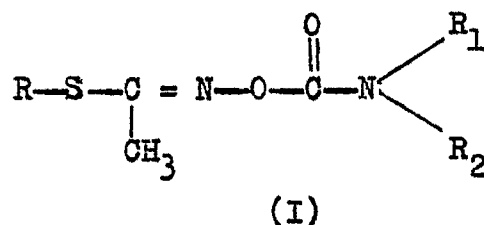
La presente invención se refiere
a nuevos carbamatos de oximas que tienen propiedades
insecticidas y acaricidas, así como a procedimientos
para su preparación.

5. Ya es conocido emplear carbamatos

como sustancias activas insecticidas y acaricidas. Así juegan un papel importante en la práctica, por ejemplo el carbamato 3-metil-4-dimetilaminofenil-N-metílico (compárese: Patente norteamericana N° 3.134.806)

5. el carbamato α -naftil-n-metílico (compárese: Patente norteamericana N° 2.903.478) y el carbamato isopropímetilpirazolil-N,N-dimetílico (compárese: Patente suiza N° 282.655).

10. Se ha encontrado que los nuevos carbamatos de oximas de fórmula,



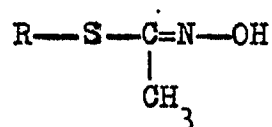
en la cual representan:

R, un miembro del grupo consistente en restos de hidrocarburos alifáticos y aromáticos,

15. R₁, un resto de hidrocarburo alifático de bajo peso molecular,

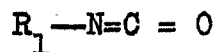
R₂, un miembro del grupo consistente en hidrógeno y restos de hidrocarburos alifáticos de bajo peso molecular, muestran fuertes propiedades insecticidas y acaricidas.

20. Además, se encontró que se obtienen los carbamatos de oximas de fórmula (I), si (a) una oxima de fórmula,



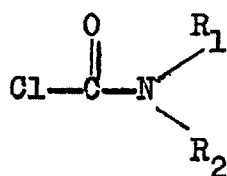
(II)

en la cual R tiene el significado ^{arriba} arriba indicado, - se hace reaccionar con un isocianato de fórmula general



(III)

5. o
- (b) una oxima de fórmula (II) se hace reaccionar con un cloruro de carbámilo de fórmula,



(IV)

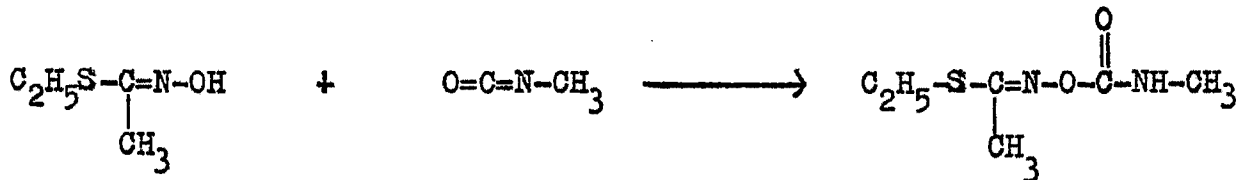
en la cual R_1 y R_2 tienen los significados arriba - especificados.

10. Ha de considerarse pronunciadamente sorprendente el hecho de que los carbamatos de oximas susceptibles de ser obtenidos de acuerdo con la invención, muestran una acción insecticida y acaricida superior a aquélla de los carbamatos conocidos.
15. Los carbamatos de oximas están caracterizados por la fórmula arriba dada (I). En esta fórmula, R representa preferiblemente alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, alquenilo con 2 a 4 átomos de carbono y fenilo, R_1 representa preferiblemente alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y alquenilo con 2 a 3 átomos de carbono. R_2 representa preferiblemente un miembro del grupo consistente en hidrógeno, alquilo
- 20.

con 1 a 4 átomos de carbono y alqueno ~~lo~~ con 2 a 3 átomos de carbono.

El procedimiento, según (a) puede ser explicado por el siguiente esquema de fórmulas,

5. las,



(V)

Como oximas que pueden ser utilizadas para la reacción, sean citadas, a título de ejemplo: λ -metilmercapto-oxima, α -etilmercapto-oxima, α -butilmercapto-oxima y α -dodecilmercapto-oxima, así como α -fenilmercapto-acetaldoxima.

Como ejemplos para los isocianatos utilizados sean mencionados los metil, etil, y butil*isocianatos*.

Las reacciones son realizadas convenientemente en presencia de disolventes orgánicos inertes. A ellos pertenecen preferiblemente hidrocarburos, tales como nafta, benceno y tolueno; hidrocarburos clorados, tales como tetracloruro de carbono y clorobenceno; éteres, tales como éter dietílico y dioxano; ésteres, tales como acetato de etilo, cetonas, tales como acetona, y nitrilos, tales como acetoniitrilo.

Para acelerar la reacción, convenientemente se agregan pequeñas cantidades de una -



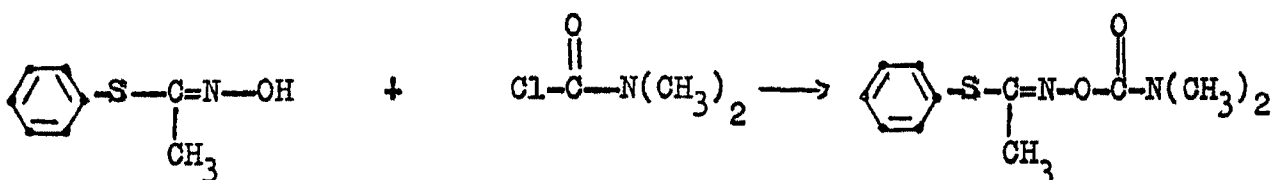
amina, tal como dietil-amina, trimetilamina o dimetil-amina.

5. Las temperaturas de reacción pueden variar dentro de un margen amplio. Por lo general, se trabaja entre 0° y 15°C, preferiblemente entre 20° y 100°C.

10. En la realización de la reacción, por lo general, se aplican cantidades aproximadamente equimoleculares de las sustancias de partida. La elaboración es efectuada en la forma usual, por ejemplo por evaporación del disolvente en el vacío o aisándose el producto final por succión.

15. Los carbamatos de oximas, por lo general, son sustancias sólidas bien cristalizantes.

El procedimiento según (b) puede ser ilustrado mediante el siguiente esquema de fórmulas,



(VI)

20. Como cloruros de carbámilo susceptibles de ser aplicados como componente de reacción, sean mencionados, a título de ejemplo: los cloruros de metil, dimetil, etil y propilcarbámilo.

Las reacciones son llevadas a cabo convenientemente en presencia de los disolventes orgánicos arriba nombrados.

25. Para ligar el ácido clorhídrico -

liberado, se utilizan los agentes ligadores de ácidos usuales. A ellos pertenecen preferiblemente hidróxidos alcalinos, carbonatos alcalinos, tales como hidróxido de sodio y carbonato de potasio; trialkilaminas, tales como trietilaminas; dialquilanilinas, tales como dimetilanilina y piridina.

Puede realizarse la reacción dentro de los mismos límites de temperatura arriba indicados.

En la realización de la reacción se aplican cantidades aproximadamente equimoleculares de las sustancias de partida. La elaboración de la mezcla de reacción procede en la forma usual.

Las sustancias activas según el invento muestran, en combinación con una baja toxicidad para animales de sangre caliente y una baja fitotoxicidad, fuertes efectos insecticidas y acaricidas. Las acciones comienzan rápidamente y son de larga duración. Por ello, las sustancias de partida pueden ser aplicadas con buen éxito para combatir insectos nocivos chupadores y mordedores, dípteros así como ácaros (Acarina).

A los insectos chupadores pertenecen esencialmente piojuelos, tales como el piojuelo del duraznero (*Myzus persicae*), el piojuelo negro de chauchas (*Doralis fabae*); cochinillas, tales como *Aspidiotus hederae*, *Lecanium hesperidum*, *Pseudococcus marítimus*; tisanópteros, tales como *Hercinothrips femoralis*; y chinches, tales como la chinche de remolacha (*Piesma quadrata*) y la chinche de cama (*Cimex* -



Iectularius).

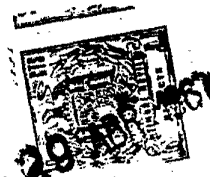
- A los insectos mordedores se cuentan esencialmente los gusanos de mariposas, tales como *Plutella maculipennis*, *Lymantria dispar*; escarabajos, tales como los gorgojos de cereales (*Sitophilus granarius*), el leptinotarso (*Leptinotarsa decemlineata*), pero también las especies que habitan en el suelo, tales como larvas de eláteros (*Agriotes* sp.) y las larvas de abejorro (*Melolontha melolontha*); cucarachas, tales como la cucaracha alemana (*Blattella germanica*); orthópteros, tales como el grillo (*Gryllus domesticus*); Comejenes, tales como *Reticulitermes*; himenópteros, tales como hormigas.

- Los dípteros comprenden particularmente las moscas, tales como la mosca de bagazo de manzanas (*Drosophila melanogaster*), la mosca atacadora de frutas de países mediterráneos (*Ceratitis capitata*), la mosca doméstica (*Musca doméstica*) y mosquitos, tales como el cénzalo (*Aedes aegypti*).

- En cuanto a los ácaros, son particularmente importantes los ácaros hiladores (*Tetranychidae*), tales como el ácaro hilador común (*Tetranychus urticae*), el ácaro hilador de frutales (*Paratetranychus pilosus*); ácaros de agalla, tales como el ácaro de agalla de grosella (*Eriophyes ribis*) y tarsonemidos, tales como *Tarsonemus pallidus*; así como garrapatas.

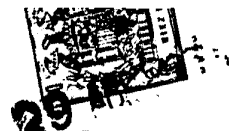
- Las sustancias activas según el invento muestran particularmente una fuerte eficacia sistémica y, por ello, pueden ser aplicadas por ejemplo

339984



plo también encima del suelo.

- Las sustancias activas según el invento pueden ser elaboradas en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas formulaciones son preparadas en la forma usual, por ejemplo, mediante mezcla de las sustancias activas con diluyentes, tales como, disolventes líquidos, y/o medios superficialmente activos, tales como, emulsivos y/o agentes dispersantes. En el caso de utilizarse agua como diluyentes, pueden utilizarse por ejemplo también disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos entran en consideración esencialmente; hidrocarburos aromáticos, tales como xileno y benceno; hidrocarburos aromáticos clorados, tales como clorobenceno; parafinas, tales como fracciones de petróleo; alcoholes, tales como metanol y butanol; disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y simetil sulfóxido, así como agua; como sustancias sólidas de vehículo: polvos minerales naturales, tales como caolinas, arcillas, talco y creta, y polvos minerales sintéticos, tales como ácido silícico altamente disperso y silicatos; como emulsivos: emulsivos no ionógenos y aniónicos, tales como ésteres de polioxi-etileno y ácidos grasos, éteres de polioxi-etileno y alcoholes grasos, por ejemplo éteres alquilarilpoliglicólicos, sulfonatos alquílicos y arílicos; como agentes dispersantes: por ejemplo lignina, lejías de desecho de sulfito y metilcelulosa.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



Las sustancias activas pueden estar presentes en las formulaciones en mezcla con otras sustancias activas conocidas.

5. Por lo general, las formulaciones contienen entre un 0,1 % y un 95 % en peso de sustancia activa, preferiblemente entre un 0,5 % y un 90% en peso.

10. Las sustancias activas pueden ser aplicadas como tales, en forma de sus formulaciones o de las formas de aplicación preparadas de las mismas. La aplicación se efectúa en la forma usual, por ejemplo por riego, distribución, pulverización o rociado.

15. Las concentraciones de las sustancias activas pueden variar en la aplicación dentro de límites amplios. Por lo general, se aplican concentraciones de las sustancias activas de un 0,00001 % hasta un 20%, preferiblemente de un 0,01 % hasta un 5%.

20. Ejemplo A.

Ensayo con Plutella

Disolvente : 3 partes en peso de dimetilformamida
Emulsivo : 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

25. Para obtener una preparación apropiada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente que contiene la cantidad indicada de emulsivo, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.
- 30.



339984 29

La preparación de substancia activa es rociada sobre hojas de repollo (*Brassica oleracea*) hasta un estado mojado semejante al de rocío y sobre las mismas se colocan gusanos de la cucaracha de coles (*Plutella maculipennis*).

5.

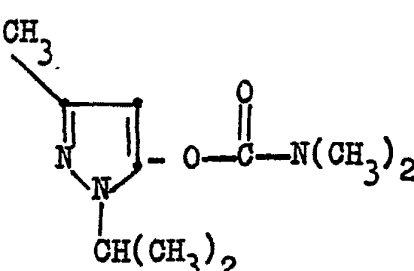
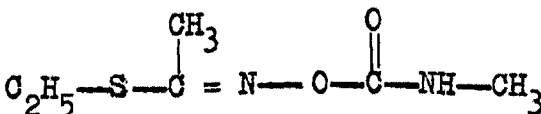
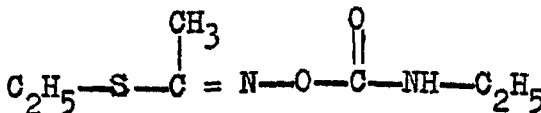
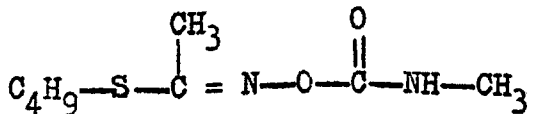
Al cabo de los períodos indicados, se determina el grado de destrucción en %, significando 100 % que fueron matados todos los gusanos, mientras que 0 % indica que no fué matado ningún gusano.

10.

Las substancias activas, sus concentraciones, los períodos de evaluación y los resultados surgen de la siguiente tabla:

T A B L A

(insectos nocivos para plantas)

Substancias activas	concentración de la subst. act. en %	grado de destrucción en % al cabo de 3 días
	0,2 0,02	90 0
(conocido)		
	0,2 0,02	100 100
	0,2 0,02	100 70
	0,2 0,02	100 30

339984



Ejemplo B

29 APR

Ensayo con piojuelos Myzus (acción por contacto).

Disolvente: 3 partes en peso de dimetilformamida

Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoli-
glicólico.

5.

Para obtener una preparación apro-
piada de substancia activa, se mezcla 1 parte en pe-
so de la substancia activa con la cantidad indicada
de disolvente que contiene la cantidad indicada de -
emulsivo, y se diluye el concentrado con agua hasta
la concentración deseada.

10.

La preparación de substancia acti-
va es rociada sobre plantas de repollo (*Brassica ole-
racea*) fuertemente atacadas por piojuelos de duraz-
nero (*Myzus persicae*), hasta el estado mojado seme-
jante al de rocío.

15.

Al cabo de los períodos indicados,
se determina el grado de destrucción en %, signifi-
cando 100 % que fueron matados todos los piojuelos,
0 % significa que no fué matado ningún piojuelo.

20.

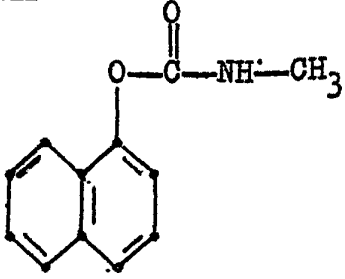
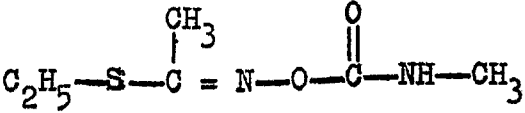
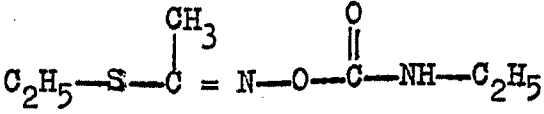
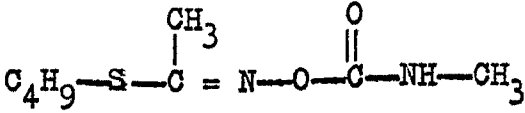
Las substancias activas, sus con-
centraciones, los períodos de evaluación y los resul-
tados se desprenden de la siguiente tabla:

339984



T A B L A

(Insectos nocivos para plantas)

Substancias activas	concentración de la subst. act. en %.	grado de destrucción en % al cabo de 24 horas.
	0,2	98
	0,02	20
(conocido)		
	0,2	100
	0,02	100
	0,002	95
	0,2	100
	0,02	98
	0,2	100
	0,02	40

Ejemplo C

Ensayo con Rhopalosiphum (efecto sistémico).

Disolvente: 3 partes en peso de dimetilformamida

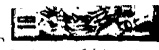
Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

5.

Para obtener una preparación apropiada de substancia activa, se mezcla 1 parte en peso de substancia activa con la cantidad indicada de disolvente que contiene la cantidad indicada de emulsivo, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

10.

339984



La preparación de substancia activa se vierte entre plantas de avena (Avena sativa) fueremente atacadas por el piojuelo de avena (Rhopalosiphum padi), de modo que la preparación de substancia activa penetra en el suelo, sin humedecer las hojas de las plantas de avena. La substancia activa es absorbida del suelo por las plantas de avena y así llega a las hojas atacadas.

Al cabo de los períodos indicados, se determina el grado de destrucción en %, significando 100 % que todos los piojuelos fueron matados, 0 % significa que no fué matado ningún piojuelo.

Las substancias activas, sus concentraciones, los períodos de evaluación y los resultados serán apreciados de la siguiente tabla:

339984

29 ABR.

T A B L A

(Insectos nocivos para plantas)

Substancia activa.	concentración - de la subst. act. en %	grado de destrucción en % al cabo de 2 días.
$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	0,2	20
(conocido)		
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{S}-\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_3 \end{array} $	0,2 0,02	100 100
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{S}-\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array} $	0,2 0,02	100 100
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_4\text{H}_9-\text{S}-\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_3 \end{array} $	0,2 0,02	100 100
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{S}-\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_3 \end{array} $	0,2 0,02	100 50

Ejemplo DEnsayo con Tetranychus

Para obtener una preparación apropiada de substancia activa, se mezcla 1 parte en peso de substancia activa con la cantidad indicada de disolvente que contiene la cantidad indicada de emul

5.

concentración deseada.

5. La preparación de substancia activa es rociada sobre plantas de chauchas (*Phaseolus vulgaris*) de una altura de aproximadamente 10 a 30 cm, hasta el estado mojado de goteo. Estas plantas de chauchas están fuertemente atacadas por ácaros hiladores de chaucas (*Tetranychus telarius*).

10. Al cabo de los períodos indicados, se determina la eficacia de la preparación de substancia activa, contándose los ácaros muertos. El grado de destrucción así obtenido es expresado en %. 100% significa que fueron matados todos los ácaros, 0 % significa que no fué matado ningún ácaro.

15. Las sustancias activas, sus concentraciones, los períodos de evaluación y los resultados serán apreciados de la siguiente tabla:

339984

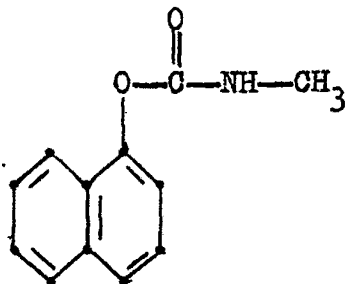
29



T A B L A

(ácaros nocivos para plantas)

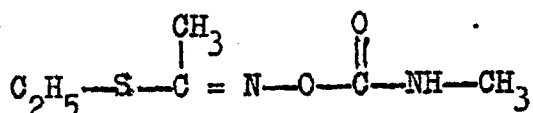
Substancia activa	concentración de la subst. act. en %	grado de destrucción en % al cabo de 2 días
-------------------	--------------------------------------	---



(conocido)

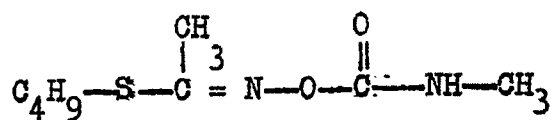
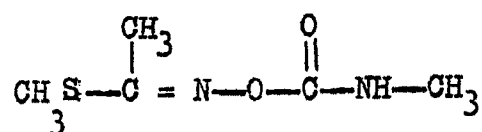
0,2

0



0,2

100

0,2
0,0280
40

0,2

99

Ejemplo E.Ensayo con Laphygma

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

5.

Para obtener una preparación apropiada de substancia activa, se mezcla 1 parte en peso de substancia activa con la cantidad indicada de



disolvente que contiene la cantidad indicada de emulsiivo, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

La preparación de sustancia activa se rocía sobre hojas de algodón (*Gossypium barbadense*) hasta el estado mojado semejante al de rocío y se colocan sobre las mismas las orugas de la noctueta (*Laphygma exigna*).

5. va se rocía sobre hojas de algodón (*Gossypium barbadense*) hasta el estado mojado semejante al de rocío y se colocan sobre las mismas las orugas de la noctueta (*Laphygma exigna*).

10. Al cabo de los períodos indicados, se determina el grado de destrucción en %. 100 % significa que todos los gusanos fueron matados, mientras que 0 % indica que no fué matado ningún gusano.

Las sustancias activas, sus concentraciones, el período de evaluación y los resultados se encuentran en la siguiente tabla:

- 15.

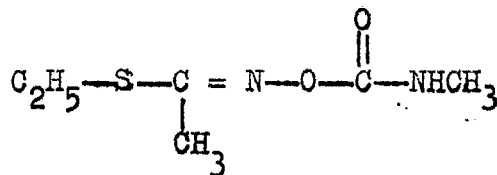
T A B L A

(Insectos nocivos para plantas)

Substancia activa	concentración de la subst. - act. en %	grado de destrucción en % al cabo de 3 días.
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{N} \quad \text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \\ \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	0,1	10
(conocido)	0,1	100
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{S}-\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_3 \end{array}$	0,02	100
	0,004	100
	0,0008	60
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{S}-\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_3 \end{array}$	0,1	100
	0,02	100
	0,004	100
	0,0008	40
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{S}-\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	0,1	100
	0,02	70

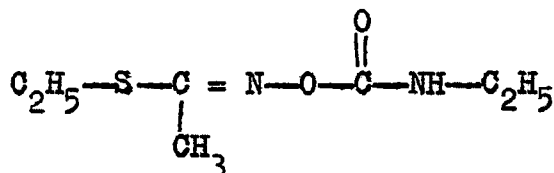
339984

Ejemplo 1



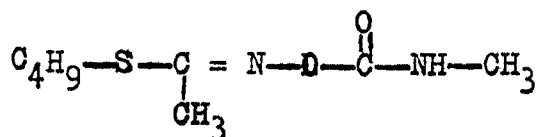
- 11,9 g de α -etilmercapto-acetaldoxima se disuelven en aproximadamente 150 ml de benceno. Subsiguientemente se mezcla la solución con -
5. 6 g de metilisocianato y, después de la adición de 2 a 3 gotas de trietilamina, se calienta durante 90 minutos a la temperatura de ebullición, después de lo cual se concentra la solución clara por evaporación en el vacío. Se recristaliza el residuo sólido en -
10. acetato y nafta de lavar. Cristales incoloros, P.f. = 58°C; rendimiento: 14 g.

Ejemplo 2.



- Como se ha descrito en el Ejemplo 1, 11,9 g de la mencionada oxima en benceno se calientan con 7,1 g de etilisocianato y 2 gotas de trietilamina durante 90 minutos a la temperatura de ebullición. Con la evaporación de la solución clara se obtiene un residuo cristalino que, después de la recristalización en nafta de lavar, funde a 68°C.
- 15.
20. Rendimiento teórico: aproximadamente 85-90 %

Ejemplo 3



559984

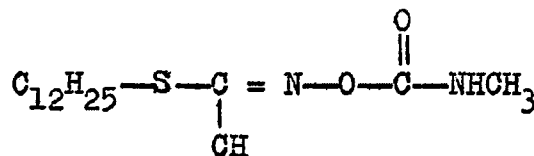
74 g de α -butilmercapto-acetaldo

xima en aproximadamente 500 ml de benceno se mezclan con 30 g de metilisocianato y algunas gotas de trietilamina. Se calienta la mezcla durante 60 a 90 minutos a la temperatura de ebullición. Subsiguientemente se concentra por evaporación en el vacío y se recristaliza el residuo sólido en nafta de lavar. - Se obtienen aproximadamente 80 g de cristales incoloros; P.f. = 73°C.

5.

10.

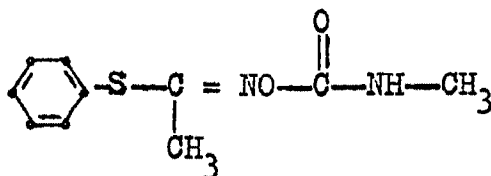
Ejemplo 4



Como se ha descrito en los Ejemplos 1 a 3, se hacen reaccionar 13 g de 2-dodecilmercapto-acetaldoxima en 150 ml de benceno con 3 g de metilisocianato y 2 gotas de trietilamina. Se elabora, como se ha descrito, y se obtienen 13 g de cristales incoloros que, después de la recristalización en acétato, funden a 61°C.

15.

Ejemplo 5

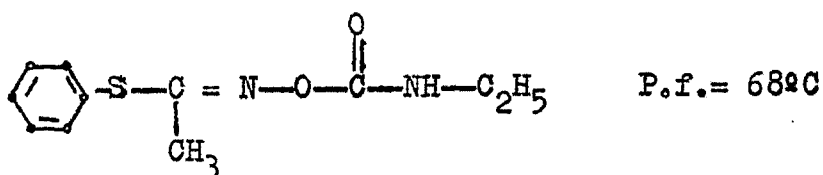


20.

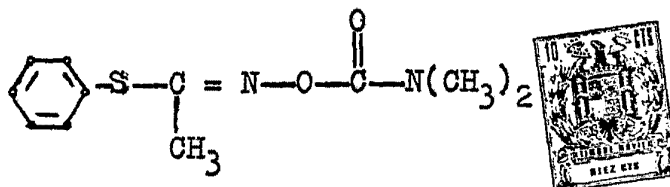
Como se ha descrito, se hace reaccionar α -fenilmercapto-acetaldoxima en la relación molar de 1 : 1 con metilisocianato en benceno o tolueno. Después de la recristalización del producto de reacción en metanol, se obtienen cristales incoloros

339984

que funden a 121°C. En forma análoga se obtiene

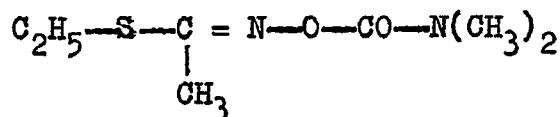


Ejemplo 6.



5. En una solución de 16,7 g de α -fenilmercapto-acetaldoxima y 11 g de trimetilamina en 100 ml de benceno se introducen bajo agitación gota a gota 10,8 g de cloruro de dimetilcarbámico disueltos en 50 ml de benceno. Subsiguientemente se agita todavía durante 2 a 3 horas a la temperatura de ebullición, se filtra bajo succión en frío y se concentra el filtrado por evaporación en el vacío. Durante el reposo, se solidifica el residuo de destilación que al principio es oleoso. P.f.= 67°C.

Ejemplo 7



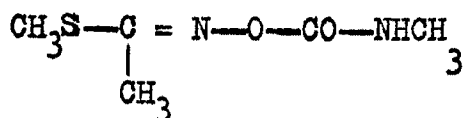
15. En una solución de 23,8 g de α -etilmercapto-acetaldoxima así como de 21,5 g de cloruro de dimetil-carbámico en 180 cm³ de benzol se introdujeron en porciones 8 g de hidróxido de sodio reducido a polvo, a la temperatura ambiente durante 15 minutos. Subsiguientemente se separó la sal común por filtración y se concentró el filtrado. Se obtuvieron como residuo 37 g de carbamato.

339984



P.f. = 75-77°C (después de la recristalización en - ciclohexano).

En forma análoga a los Ejemplos - 1 a 5, se preparó el siguiente carbamato:



P.f. = 75 - 76°C.

N O T A

5. 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 -
10. 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 Alemania con fecha 29 de abril de 1.966 bajo el número F 49 058 IVb/12, acogiéndose por 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 OBTENCION DE UN MEDIO INSECTICIDA A BASE DE CARBAMATOS DE OXIMAS"; caracterizándose -
15. por lo siguiente:
20. 1ª.- Procedimiento para la obtención de un medio insecticida a base de carbamatos de oximas, caracterizado porque los carbamatos de oximas
25. de fórmula general,

339984



Esta Memoria consta de 29 folios y 29 títulos

hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

FARBENFABRIKEN BAYER
AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GÓMEZ ABEJO Y MODET
p. c. Firmado: F. Hernández Rula