



PATENTE DE INVENCION

Le A 10 312-Sp.

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE O-ALQUILMERCAPTO-
-ETILCARBAMATOS DE EFECTO INSECTICIDA"

- - - - -

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

- - - - -

La presente invención se refiere a nuevos
O-alquilmercapto-etilcarbamatos, que tienen propieda-
des acaricidas, así como a un procedimiento para su ob-
tención.

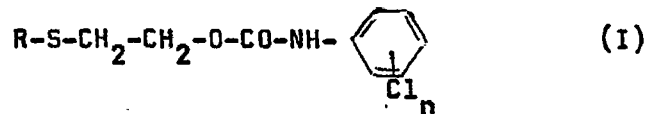
5. Ya se conoce el emplear los fosfatos para com



batir los acáridos, por ejemplo el O,O-dimetil-S-(etil mercaptoetil)-tiofosfato. Los fosfatos tienen según se van empleando cada vez más, la desventaja de que ciertos acáridos desarrollan una cierta resistencia contra los mismos.

5.

Se ha descubierto que los nuevos O-alkilmercapto-etilcarbamatos de fórmula general,



10.

en la que R significa alquilo con 1 - 4 átomos de carbono y n significa 1, 2 ó 3, tienen fuertes propiedades acaricidas.

15.

También se ha descubierto que los carbamatos de fórmula general (I) se obtienen, si los fenilisocianatos de fórmula general,



20.

en la que n tiene el significado arriba indicado, se hacen reaccionar con alquilmercapto-etanoles de fórmula general,



25.

en la que R tiene el significado arriba indicado.

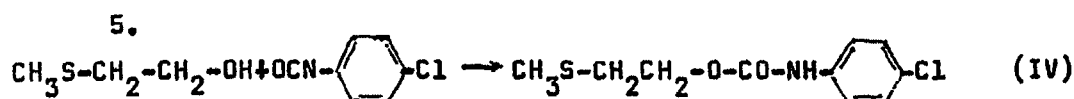
30.

Es de considerar como considerablemente sorprendente que los nuevos O-alkilmercapto-etilcarbamatos tengan propiedades acaricidas, más fuertes que, por ejemplo, el O,O-dimetil-S-(etilmercaptoetil)-tiofosfato aca



ricida previamente conocido.

El desarrollo de la reacción según la presente invención se puede representar mediante el siguiente esquema de fórmulas:



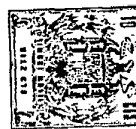
Los productos de partida para la reacción están inequívocamente definidos por las fórmulas (II) y (III) arriba indicadas.

La reacción se puede realizar en presencia de diluyentes. Como tales entran en consideración todos los disolventes orgánicos inertes. Son especialmente adecuados los hidrocarburos tales como el benceno, tolueno y bencina, el éter tal como el dioxano y el tetrahidrofurano y los hidrocarburos clorados tales como el clorobenceno y el tetracloroetano.

Para acelerar la reacción se pueden agregar aminas terciarias, por ejemplo, trietilamina, trimetilamina y dimetilanilina.

Las temperaturas de reacción pueden variar en un amplio margen. Por lo general se trabaja entre 0 y 100°C preferentemente entre 20 y 80°C.

Para la realización del procedimiento según la presente invención se emplean los participantes en la reacción en cantidades aproximadamente equimolares. Para la amina terciaria son suficientes cantidades muy reducidas. Se encuentran entre 0,01 y 1% aproximadamente referido a la cantidad total del componente de reacción.



La elaboración de la mezcla de reacción se efectúa en forma usual, por ejemplo, mediante evaporación del disolvente y recristalización del producto de reacción.

5. Los productos activos de la presente invención muestran, con reducida toxicidad, para los animales de sangre caliente y fitotoxicidad, fuertes efectos acaricidas y ovicidas. La acción comienza rápidamente y se mantiene durante largo tiempo. Las sustancias activas se pueden emplear por lo tanto con buen éxito para combatir los ácaros, especialmente contra aquellos que ya han desarrollado una cierta resistencia contra los fosfatos.

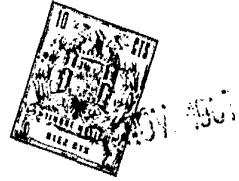
10. Entre los ácaros son especialmente importantes los ácaros Tetranychidae, tales como el Tetranychus urticae, el Paratetranychus pilosus, el Eriophes ribis y los Tarsonemus pallidus, así como las garrapatas.

15. Los productos activos según la presente invención se pueden transformar en las formulaciones usuales tales como soluciones, emulsiones suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estos se preparan en la forma usual por ejemplo mezclando las sustancias activas con diluyentes, es decir con disolventes líquidos y o materiales vehículo sólido, en caso dado empleando agentes tensioactivos, es decir agente de emulsión y/o dispersión. En el caso de emplearse agua como diluyente se pueden utilizar también por ejemplo disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos entran en consideración esencialmente los aromatos, tales como el xileno y el benceno, los aromáticos clorados, tales

20.

25.

30.



- como los clorobencenos, las parafinas, tales como las fracciones del petróleo crudo, los alcoholes, tales como el metanol y el butanol, los disolventes fuertemente polares, tales como la dimetilformamida y el dimetilsulfóxido, así como el agua; como vehículos sólidos las harinas de minerales naturales, tales como las caolinas, las arcilla, el talco, y la creta y las harinas minerales sintéticas, 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 ácido graso, el éter polioxietilénico de alcohol graso, por ejemplo el alquiarilpoliglicoléter, los alquilsulfonatos y arilsulfonatos; como agentes de dispersión por ejemplo la lignina, las deslixivaciones sulfúricas y la metilcelulosa.

Las sustancias activas según la presente invención se pueden presentar en las formulaciones en mezcla con otras sustancias activas conocidas.

Las formulaciones contienen por lo general entre 0,1 y 95% en peso de sustancia activa, preferentemente entre 0,5 y 90.

Las sustancias activas se pueden emplear como tales, en forma de sus formulaciones o en las formas de aplicación preparadas de ellas, tales como soluciones listas para su empleo, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. La aplicación se realiza en la forma usual, por ejemplo mediante pulverización, rociado, riego, aspersión y esparsión.

La concentración de la sustancia activa en los preparados listos para su aplicación, puede oscilar en-



tre amplios márgenes. Por lo general se encuentran las oscilaciones entre 0,001 y 2 % en peso, aproximadamente.

Ejemplo A

Ensayo con Tetranychus

5. Disolvente: 3 partes en peso de dimetilformamida
Emulsionador: 1 parte en peso de alquilarilpoligli
coláter

10. Para la obtención de un preparado de sustancia activa conveniente se mezcla una parte en peso de sustancia activa con la cantidad de disolvente indicada, que contiene la cantidad de emulsionador mencionada y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

15. Con el preparado de sustancia activa se rocían plantas de judías (*Phaseolus vulgaris*) que tienen una altura de unos 10 - 30 cm, hasta estar húmedas goteando. Estas plantas de judías están fuertemente infestadas con *Tetranychus telarius* en todos los estados de desarrollo.

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

25. Las sustancias activas, las concentraciones de sustancias activas, los tiempos de evaluación y los resultados se desprenden de la tabla a continuación:



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

<u>Sustancia activa</u>	<u>Concentración de sus- sustancia activa en %</u>	<u>Grado de muertes en % después de 8 días</u>
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{O} \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \text{P}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5$	0.1	75
	0.02	0
	0.01	0
	0.004	0
$\text{CH}_3\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	0.1	100
	0.02	95
	0.01	90
	0.004	70
$\text{C}_2\text{H}_5\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2$	0.1	95
	0.02	70
$\text{CH}_3\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	0.1	95
	0.02	50
$\text{C}_2\text{H}_5\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	0.1	100
	0.02	95
	0.004	50



Ejemplo B

Ensayo con *Tetranychus*

Disolvente: 3 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionador: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicol
éter.

5.

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

15. Con el preparado de sustancia activa se rocian plantas de judias (*phaseolus vulgaris*) que tienen unos 100 huevos de *Tetranychus telarius*, hasta estar húmedas goteando.

20. Después de los tiempos indicados se determina la eficacia del preparado activo comprobando los animales nacidos de los huevos. 100 % significa que no nació ningún ácaro, 0 % significa que hubo un nacimiento normal.

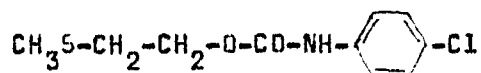
Las sustancias activas, las concentraciones de sustancia activa, los tiempos de evaluación y los resultados se desprenden de la tabla a continuación:



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

Sustancia activa	Concentración de sus- tancia activa en %	Grado de muertes en % después de 8 días
$\text{CH}_3\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	0.1	100
	0.05	100
	0.02	98
	0.01	95
	0.004	30
$\text{C}_2\text{H}_5\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	0.1	98
	0.05	80
	0.02	60

15. Ejemplo 1



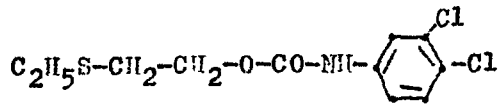
20. 46 g (0,5 moles) de β -metilmercaptoetanol se disuelven en 200 cc de benceno. A la solución se le agregan, como catalizador, 0,5 g de trietilamina. Después se gotean agitando, comenzando a 20°C, 77 g (0,5 moles) de p-cloro fenilisocianato, disueltos en 77 cc de benceno. La temperatura sube lentamente hasta los 60°C. Se sigue agitando
25. aún durante 20 horas a 60°C, después se vierte el producto de reacción en 750 cc de éter de petróleo. después de reposar breve tiempo se precipita el carbamato formado. Recristalizando en ligroína muestra un punto de fusión de 67°C. Se obtienen 74 g, lo que corresponde a un
30. rendimiento de 60 %.



Toxicidad en la rata, peros 1000 mg/kg sin diagnosticar.

Ejemplo 2

5.



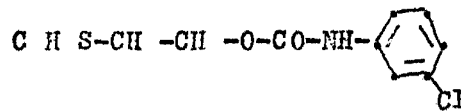
53 g de -etilmercaptoetanol (0,5 moles) se disuelven en 200 cc de benceno. A la solución bencénica se agregan, como catalizador, 0,5 g de trietilamina. A continuación se gotea, agitando, una solución de 94 g de 3,4-dicloro-fenilsocianato en 94 g de benceno. Se mantiene media hora a 50°C y se elabora entonces en la forma usual. Se obtienen así 100 g del nuevo carbamato de p. f. 33°C. rendimiento 73% de la teoría.

10.

15.

Toxicidad en la rata, peros: 1000 mg/kg sin diagnosticar.

Ejemplo 3

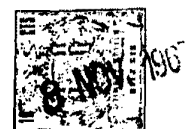


20.

53 g de -etilmercaptoetanol se disuelven en 200 cc de benceno. A la solución se agregan 0,5 g de trietilamina. A continuación se gotea, agitando, una solución de 77 g de 3-clorofenilsocianato en 77 g de benceno. Se mantiene durante 3 horas agitando a 50°C y se elabora entonces en la forma usual. Se obtienen así 128 g del nuevo éster como aceite debilmente amarillo, insoluble en agua. Rendimiento: 98% de la teoría.

25.

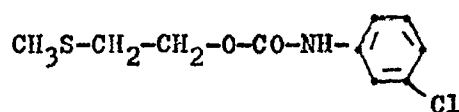
30.



	S	N	Cl
Calculado para un peso molecular de 259,5	12,2%	5,4%	13,7 %
Encontrado:	12,3%	5,4%	14,1 %

5. Toxicidad (DL₅₀) en la rata, peros: 500 -
- 1000 mg/kg.

Ejemplo 4

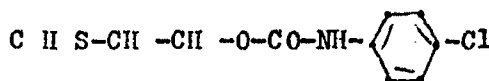


10. 46 g de -metilmercaptoetanol se disuelven en 200 cc de benceno. A la solución se le agregan 0,5 g de trietilamina. A continuación se gotean, agitando, 77 g de 3-clorofenilisocianato en 77 g de benceno. Se mantiene durante 3 horas a 50°C y se elabora entonces en la forma usual. Se obtienen así 112 g del nuevo éster como aceite incoloro, insoluble en agua. Rendimiento: 91 % de la teoría.

	S	N	Cl
Calculado para un peso molecular de 245:	13,0%	5,7%	14,4%
Encontrado:	12,9%	5,7%	14,4%

Toxicidad en la rata, peros: 1000 mg/kg sin diagnosticar.

25. Ejemplo 5



30. 53 g de -etilmercaptoetanol (0,5 moles) se disuelven en 300 cc de benceno. Se agregan 0,5 g de trietilamina



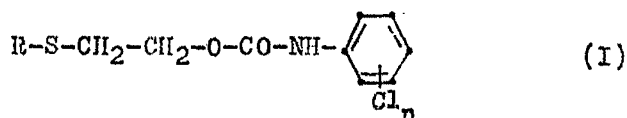
y se gotea entonces, bajo agitación, una solución de 77 g de 4-clorofenillisocianato en 77 g de benceno. Se sigue agitando durante 2 horas a 50°C y se elabora entonces en la forma usual. Se obtienen así 111 g del nuevo éster en forma de agujas incolores y de un p. f. de 69°C. Rendimiento: 85% de la teoría.

Toxicidad en la rata, peros: 1000 mg/kg sin diagnosticar.

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. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania con fecha y número siguientes; 8 de noviembre de 1.966, F 50 627 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 obtención de O-alkilmercapto-etilcarbamatos de efecto insecticida", caracterizándose por lo siguiente;

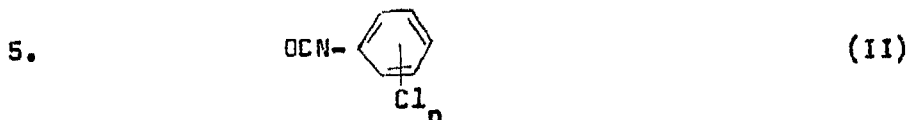
25. 1ª.- Procedimiento para la obtención de O-alkilmercapto-etilcarbamatos de efecto insecticida, de fórmula general



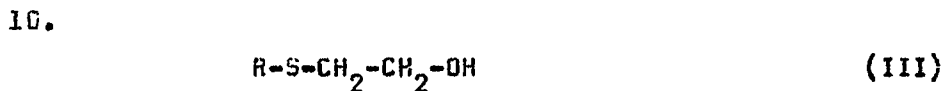
30.



en la que R significa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y n significa 1, 2 ó 3, caracterizado porque los fenilisocianatos, de fórmula general



en la que n tiene el significado arriba indicado, se hacen reaccionar con alquilmercapto-etanoles, de fórmula general



en la que R tiene el significado arriba indicado, en presencia de disolventes orgánicos inertes y a temperaturas comprendidas entre 0 y 100°C.

15. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como disolventes orgánicos se emplean benceno, tolueno o xileno.

20. 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de un aceptor de ácido.

25. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3ª, caracterizado porque como aceptor de ácido se emplea el hidróxido sódico o potásico, carbonato sódico o potásico.

30. 5ª.- Procedimiento para la obtención de O-alquilmercapto-etilcarbamatos de efecto insecticida; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.



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

Madrid,

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ AGUIRRE Y MODER
P. P. Firmado por Hernández Ruiz