

350890

PATENTE DE INVENCION

Le A 10 579-Sp.



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de un medio insecticida a base de benzodioxan-N-metil-carbamatos".

- - - - -

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

- - - - -

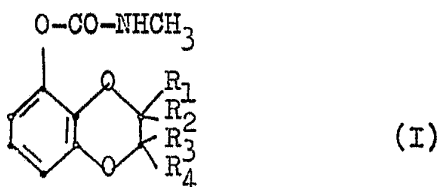
La presente invención se refiere a nuevos benzodioxan-N-metilcarbamatos que tienen propiedades insecticidas y acaricidas, así como a procedimientos para su obtención.

5. Ya es sabido que el l-isopropil-

24 FEB 1963

3-metil-5-pirazolil-N-dimetilcarbamato, así como el 3-metil-4-dimetilaminofenil-N-metilcarbamato se pueden emplear para combatir los insectos (véase la patente suiza 282.655 y la patente alemana 1.145.162).

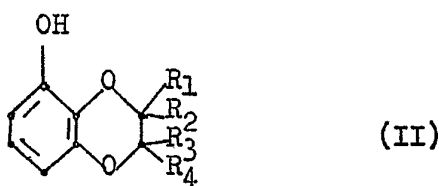
5. Se ha descubierto que los nuevos benzodioxan-N-metilcarbamatos de fórmula,



en la que R_1 hasta R_4 significan hidrógeno o alquilo, tienen fuertes propiedades insecticidas y acaricidas.

10. Además se ha descubierto que los benzodioxan-N-metilcarbamatos de fórmula (I) se obtienen si

a) un 5-hidroxi-1,4-benzodioxano de fórmula,



15. en la que R_1 hasta R_4 tienen el significado arriba - indicado, se hace reaccionar con metilisocianato, ó b) un fenol de fórmula (II), en una primera etapa, - se transforma con un exceso de fosgeno en el cloroformato y éste, en una segunda etapa, se disocia con metilamina ó c) el fenol de fórmula (II), en una primera etapa, - 20. se hace reaccionar con la cantidad aproximadamente - equivalente al correspondiente bis-(-benzodioxan)-car

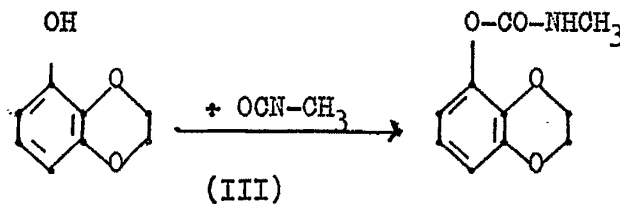


bonato y éste se disocia en una segunda etapa con metilamina.

5. Sorprendentemente muestran los carbamatos de la presente invención una eficacia insecticida y acaricida más elevada que los carbamatos previamente conocidos, por ejemplo, el 1-isopropil-3-metil-5-pirazolil-N-dimetilcarbamato.

10. Los nuevos carbamatos están inequívocamente definidos por la fórmula (I). En esta fórmula significan R_1 hasta R_4 preferentemente hidrógeno y alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, tal como metilo, etilo, isopropilo y butilo, teniendo preferentemente R_1 y R_3 así como también R_2 y R_4 el mismo significado.

15. La reacción según (a) se puede representar mediante el siguiente esquema de fórmulas:



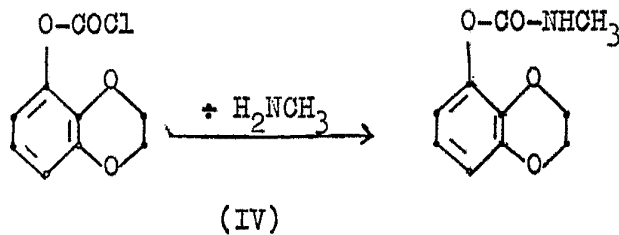
20. La reacción se puede realizar en un disolvente inerte. Para ello son adecuados, por ejemplo, los hidrocarburos, tales como la bencina y el benceno, pero también el éter, tal como el dioxano. Sin embargo, también es posible reaccionar los componentes directamente bajo ausencia de disolventes. La reacción se acelera mediante la adición de

25. una amina terciaria, por ejemplo, trimetilamina. -



Las temperaturas de reacción pueden variarse entre - un amplio margen. Por lo general se trabaja entre 0 y 150°C.

5. La segunda etapa de la reacción según (b) se puede representar mediante el siguiente esquema de fórmulas:

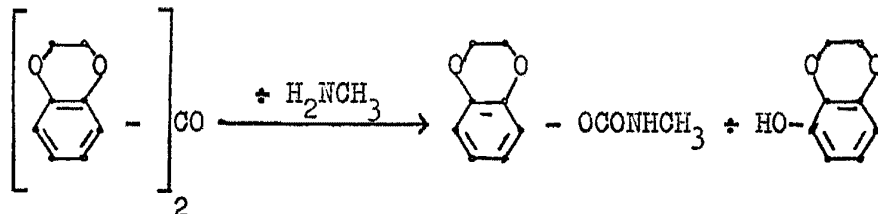


10. En la primera etapa se transforma el 7-hidroxycumarano convenientemente en presencia de disolventes inertes, tales como hidrocarburos aromáticos, con un exceso de fosgeno en el cloroformato. Para ligar el ácido clorhídrico que se forma se gotea continuamente una base, convenientemente hidróxido alcalino. El valor pH se deberá mantener por debajo de 7. Las temperaturas de reacción se pueden variar entre un amplio margen. Por lo general se trabaja entre -10 y +10°C.

20. En la segunda etapa se reacciona el cloroformato con la cantidad aproximadamente equivalente de metilamina. Se trabaja aquí convenientemente en presencia de disolventes inertes, tales como hidrocarburos aromáticos y alifáticos, y éter, - por ejemplo dioxano. Las temperaturas de reacción - pueden también aquí variar entre un cierto margen. - Por lo general se encuentran entre -10 y +10°C.



La segunda etapa de la reacción - según (c) se puede representar mediante el siguiente esquema de fórmulas:



(V)

En la primera etapa se hace reaccionar el 7-hidroxicumarano con la cantidad equivalente de fosgeno. Se trabaja aquí convenientemente en presencia de un disolvente inerte. Para ligar el ácido clorhídrico correspondiente se agrega una base, convenientemente hidróxido alcalino. El valor pH se encuentra preferentemente en 8. Las temperaturas se pueden variar asimismo entre un amplio margen, preferentemente se encuentran entre 20 y 60°C.

El 5-hidroxi-1,4-benzodioxano, necesario como producto de partida, ya es conocido. Lo mismo vale para los demás productos de partida necesarios.

Los productos de la presente invención muestran, con una reducida toxicidad para los animales de sangre caliente y fitotoxicidad, fuertes efectos insecticidas y acaricidas. Los efectos se inician con rapidez y se mantienen largo tiempo. Por lo tanto, se pueden emplear con buen resultado para combatir los perjudiciales insectos chupa-



dores y masticadores, dípteros, así como ácaros.

Entre los insectos chupadores se encuentran principalmente los pulgones, tales como -
Myzus persicae, Doralis fabae; las cochinillas, ta-
5. les como Aspidiotus hederae, Lecanium hesperidum, Pseu-
dococcus maritimus; los tisanópteros, tales como Her-
cinothrips femoralis; y las chinches, tales como la.
Piesma quadrata y Cimex lectularius.

Entre los insectos masticadores -
10. se encuentran esencialmente las orugas, tales como -
Plutella maculipennis, Lymantria dispar, los coleóp-
teros, tales como Sitophilus granarius, Leptinotarsa
decemlineata, pero también las clases que viven en -
la tierra, tales como Agriotes sp. y Melolontha melo-
15. lontha; las cucarachas, tales como Vlatella germani-
ca; los ortópteros, tales como Gryllus domesticus; -
las termitas, tales como la Reticulitermes; los hime-
nópteros, tales como las hormigas.

Los dípteros comprenden especial-
20. mente las moscas, tales como Drosophila melanogaster,
Ceratitis capitata, Musca doméstica y los mosquitos,
tales como Aede aegypti.

Entre los ácaros son especialmen-
te importantes los Tetranychidae, tales como Tetrany-
25. chus urticae, Paratetranychus pilosus, la Eriophyes
ribis y los tarsonémidos, tales como Tarsonemus pa-
llidus; así como las garrapatas.

Las sustancias activas según la -
presente invención se pueden transformar en las for-
30. mulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones,



suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas se obtienen en la forma usual, por ejemplo mezclando las sustancias activas con agentes de carga, es decir con disolventes líquidos y/o sustancias de carga sólidas, en caso dado empleando agentes tensioactivos, es decir, agentes de emulsión y/o dispersión. En el caso de emplearse agua como agente de carga se pueden utilizar, por ejemplo, también disolventes orgánicos como agentes facilitadores de la solución. Como disolventes líquidos entran esencialmente en consideración: los aromatos, tales como el xileno y benceno, los aromatos clorados, tales como los clorobenzenos, las parafinas, tales como las fracciones del petróleo, los alcoholes, tales como metanol y etanol, los disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y dimetilsulfóxido, así como el agua. Materiales de carga sólidos son las harinas de minerales naturales, tales como el caolín, las arcillas, el talco y la creta, y las harinas de minerales sintéticos, tales como el ácido silícico altamente disperso y los silicatos; como agentes de emulsión entran en consideración los emulsionadores no ionógenos y aniónicos, tales como el éster polioxietilénico del ácido graso, el éter polioctilénico del alcohol graso, por ejemplo, el alquilarilpoliglicoléter, los alquilsulfonatos y arilsulfonatos; como agentes de dispersión por ejemplo, la lignina, las desliviaciones sulfíticas y la metilcelulosa.

Las sustancias activas según la presente invención se pueden presentar en las formula



24 FEB. 1939

ciones en mezcla con otras sustancias activas conoci-
das.

5. Las sustancias activas se pueden emplear como tales, en forma de sus formulaciones o en forma de preparados de aplicación obtenidos de ellas, tales como soluciones listas para su empleo, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Se aplican en la forma usual, por ejemplo, mediante aspersion, rociado, esparsion, pulverizacion o rie-
10. go.

Las concentraciones de material - activo pueden variar entre un amplio margen. Por lo general se emplean concentraciones de sustancia acti-
15. va entre 0,00001 y 20%, preferentemente entre 0,01 y 5%.

Ejemplo A

Ensayo con Plutella

Disolvente: 3 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionador: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicol
20. éter.

Para la obtencion de un preparado de sustancia activa conveniente se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa con la cantidad de disolven-
25. te indicada, que contiene la cantidad de emulsionador mencionada; el concentrado se diluye con agua a la - concentracion deseada.

Con el preparado de sustancia activa se rocian hojas de repollo (Brassica oleracea) hasta estar húmedas como de rocío y se infectan con
30. orugas de Plutella maculipennis.

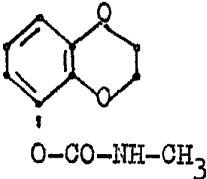


Después de los tiempos indicados se determina el grado de mortandad en %. Aquí 100% significa que se mataron todas las orugas mientras - que 0 % indica que no se mató ninguna oruga.

5. 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

(Insectos perjudiciales a las plantas)

Sustancias activas	Concentración de sustancia activa en %.	Grado de mortandad en % después de 3 días.
<chem>CC1=CN(C1)OC(=O)N(C)C</chem> CH(CH ₃) ₂ (conocido)	0,2	90
 <chem>CC(=O)Nc1cc2c(c1)occc2</chem>	0,2 0,02	100 100

Ejemplo B

Ensayo con larvas de Phaedon

Disolvente: 3 partes en peso de dimetilformamida.

Emulsionador: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicol éter.



5. 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.

10. Con el preparado de sustancia activa se rocían hojas de repollo (*Brassica oleracea*) húmedas hasta gotear y se infectan con larvas del *Phaedon cocheariae*.

Después de los tiempos indicados se determina en grado de mortandad en %. Aquí 100% significa que se mataron todas las larvas. 0 % significa que no se mató ninguna larva.

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

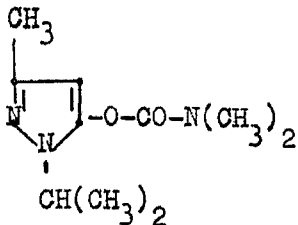
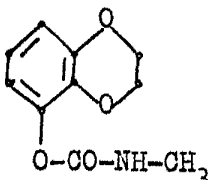
20.

24 FEB 1953



T A B L A

(Insectos perjudiciales a las plantas)

Sustancias activas	Concentración de sustancia activa en %	Grados de muertes en % después de 3 días.
 (conocido)	/	0,2 70
		0,2 0,02 0,002 100 100 100

Ejemplo C

Ensayo con *Rhopalosiphum* (efecto sistémico)

Disolvente: 3 partes en peso de dimetilformamida.

Emulsionador: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicol éter.

5.

Para la obtención de un preparado

de sustancia activa conveniente se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa con la cantidad de disolven

te indicada, que contiene la cantidad de emulsionador

10.

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

Con el preparado de sustancia ac-

tiva se riegan plantas de avena (*Avena sativa*) que -

están fuertemente infestadas por los pulgones (*Rhopa*

15.

losiphum padi) de manera que el preparado de sustan-



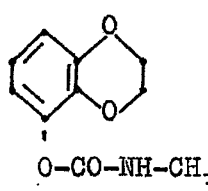
cia activa penetre en la tierra, sin humedecer las -
hojas de las plantas de avena. La sustancia activa
es absorbida del suelo por las plantas de avena y -
llega así a las hojas atacadas.

5. Después de los tiempos indicados
se determina en grado de mortandad en %. Aquí 100%
significa que se mataron todos los pulgones, 0 % sig-
nifica que no se mató ningún pulgón.

10. Las sustancias activas, las con-
centraciones de sustancia activa, los tiempos de eva-
luación y los resultados se desprenden de la tabla a
continuación:

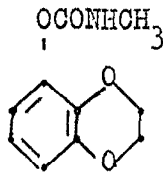
T A B L A

(Insectos perjudiciales a las plantas)

Sustancias activas	Concentración de sustancia activa en %	Grado de muertes - en % después de 4 días.
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_3$	0,2	20
(conocido)		
	0,2 0,02	100 90

24 FEB 1968


Ejemplo 1



5. 30 g de 5-hidroxi-1,4-benzodioxano se disuelven en 75 cc de benceno y se mezclan con algo más de la cantidad molar de metilisocianato. Después se agregan 3 gotas de trimetilamina con lo que la temperatura sube a unos 35°C. Después de algún tiempo se aspira el producto sólido precipitado y se lava, primeramente con benceno y finalmente con éter de petróleo.

10. Se obtienen 41 g de benzodioxan-5-il-N-metilcarbamato como polvo blanco de punto de fusión 160°C (99% de la teoría).

N O T A

15. 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

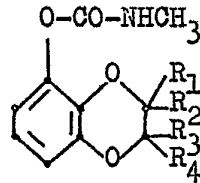
20. el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con fecha 25 de febrero de 1.967, bajo el número n. F 51 642 IVb/12 qu, accogiéndose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que

25.



se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN MEDIO INSECTICIDA A BASE DE BENZODIOXAN-N-METIL-CARBAMATOS"; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª.- Procedimiento para la obtención de un medio insecticida a base de benzodioxan-N-metil-carbamatos, caracterizado porque los benzodioxan-N-metil-carbamatos de fórmula general,



10. en la que R_1 hasta R_4 significan hidrógeno o alquilo, se mezclan con materiales de carga y, en caso dado, con materiales tensioactivos, en una cantidad de 0,1-95 partes en peso de material activo por 99,9-5 partes en peso de materiales auxiliares.

15. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque como materiales auxiliares se emplean disolventes líquidos, materiales de carga sólidos, agentes de emulsión y agentes de suspensión, como disolventes aromáticos, aromáticos clorados, parafinas, alcoholes, aminas o derivados amínicos, como materiales de carga sólidos, las molturaciones de minerales naturales o sintéticos, y como materiales tensioactivos, emulsionadores no ionógenos ó aniónicos ó lignina, desliviaciones sulfiticas ó metilcelulosa.



24

3ª.- Procedimiento para la obten-
ción de un medio insecticida a base de benzodioxan-N-
metil-carbamatos; tal y como queda sustancialmente -
descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

24 FEB. 1968

FABRIK F. BAYER
AKTIENGESELLSCHAFT,

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