

456044

4



# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

## PATENTE DE INVENCION

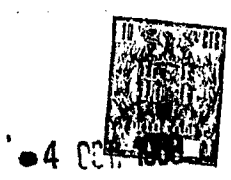
SOLICITANTE: SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD. ....

RESIDENCIA: No. 15, 5-chome, Kitahama, Higashi-ku,  
Osaka-shi, OSAKA-FU, JAPON.- .....

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION  
DE UN COMPUESTO DE CARBAMATO". .....

Prioridad: Patente japonesa n.º 64611/1967 del 6-10-67.

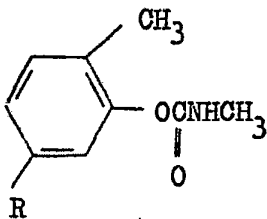
IG.



1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

Este invento se refiere a nuevos compuestos de carbamato y a su empleo y producción.

Los citados compuestos de carbamato son representables por la fórmula:



donde R es sec-butilo o terc-butilo. Por lo tanto, el término "compuesto(s) de carbamato" utilizado aquí significa N-metilcarbamato de 2-metil-5-sec-butilfenilo y N-metilcarbamato de 2-metil-5-terc-butilfenilo, ambos inclusive.

Antes de ahora era sabido que el N-metilcarbamato de 2-metil-5-isopropilfenilo y el N-metilcarbamato de 2-metil-5-etilfenilo presentaban cierta actividad insecticida [J. Agr. Food Chem., Vol. 13, 226 (1965)]. No obstante, su actividad insecticida no es tan intensa que aconseje su aplicación práctica. Además, su toxicidad para las plantas, animales y seres humanos es relativamente alta.

Ahora se ha encontrado que los citados compuestos de carbamato (I) ejercen una marcada actividad insecticida contra las plagas de insectos, especialmente en agricultura y viviendas, con gran seguridad para las plantas, animales y seres humanos.

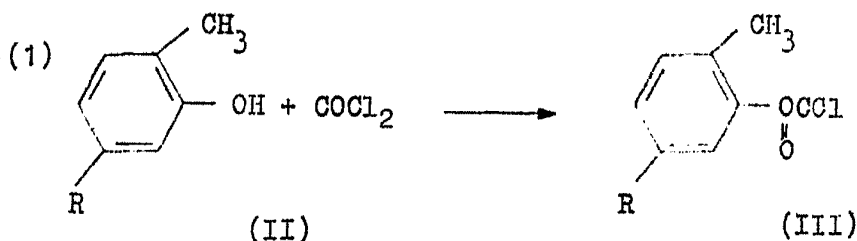
Por consiguiente, un objeto básico del presente invento es reivindicar los nuevos compuestos de carbamato (I). Otro objeto de este invento es reivindicar los compuestos de carbamato (I) con actividad insecticida. Otro objeto del invento es reivindicar una composición insecticida que comprende como ingrediente activo por lo menos uno de los com-



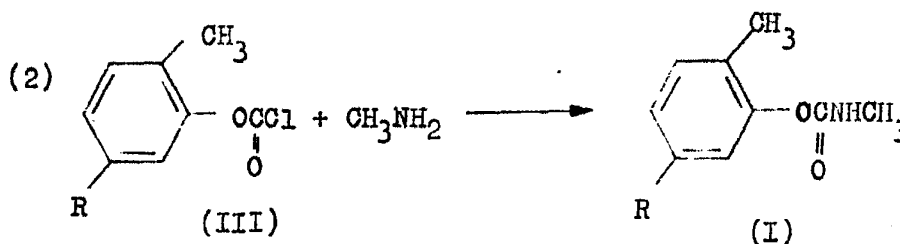
1        puestos de carbamato (I). Otro objeto más del invento es  
reivindicar un procedimiento para la preparación de los com  
puestos de carbamato (I). Estos y otros objetos se pondrán  
en evidencia a los expertos en la técnica a los que se di-  
5        rige el presente invento teniendo en cuenta la descripción  
que sigue.

De acuerdo con el presente invento, los compuestos  
de carbamato (I) pueden ser preparados por el procedimiento  
indicado en el siguiente esquema:

10



15



20

25

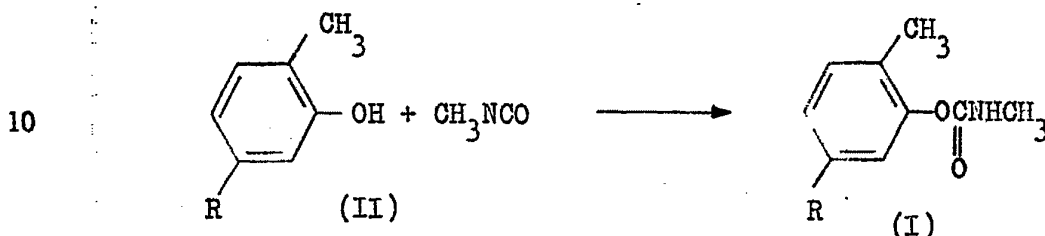
30

donde R es el definido anteriormente. La reacción (1) se  
lleva a cabo tratando el compuesto hidroxílico (II) con  
fosgeno en presencia de un agente eliminador de ácido (por  
ejemplo, hidróxido sódico, hidróxido potásico, dimetilani-  
lina, dietilnilina, trietilamina, piridina, etc.) general-  
mente en un disolvente (v.g. benceno, tolueno, clorobence-  
no, éter etílico, etc.) a una temperatura comprendida entre  
-10°C y 30°C aproximadamente. La reacción (2) se efectúa  
tratando el compuesto de cloruro de carbonilo (III) con me-  
tilamina en presencia de un agente eliminador de ácido (v.g.  
hidróxido sódico, hidróxido potásico, dimetilnilina, dietil-



1 anilina, trietilamina, metilamina, piridina, etc.), normal-  
mente en un disolvente (v.g. agua, benceno, tolueno, cloro-  
benceno, éter etílico, etc.) a una temperatura comprendida  
entre  $-10^{\circ}\text{C}$  y  $40^{\circ}\text{C}$  aproximadamente.

5 Otra posibilidad consiste en preparar los compuestos  
de carbamato (I) por el procedimiento indicado en el siguien-  
te esquema:



15 donde R es el definido anteriormente. La reacción se lleva  
a cabo tratando el compuesto hidroxílico (II) con isociana-  
to de metilo, preferiblemente en un disolvente (v.g. bence-  
no, tolueno, clorobenceno, éter etílico, etc.) a una tempe-  
ratura comprendida entre  $10^{\circ}\text{C}$  y  $80^{\circ}\text{C}$  aproximadamente.

20 Los compuestos de carbamato (I) presentan una acción  
insecticida muy apreciable sobre diversas plagas de insectos  
tales como saltahojas, saltapuntas, áfidos, pulgones,  
chinchas, polillas, gusanos de la hoja, gusanos de bolsa,  
arrollador de hojas, minador de hojas, orugas, horador de  
tallos, mosca de agua, cresas, moscas, gorgojo, escaraba-  
jos, ácaros, etc. Algunos de los resultados de los ensayos  
25 en los que se pone en evidencia la actividad insecticida  
de los compuestos de carbamato (I) se dan a continuación.

#### Ensayo 1

30 Transcurridos 15 días después de su emergencia, unas  
plantas de arroz (de 15 a 20 cm de altura) se sumergen du-  
rante 1 minuto en una dilución de uno en 20.000 o en 40.000

4 OCT.



1 de una emulsión al 10 % del compuesto de carbamato (I) pre-  
 5 parado como en el Ejemplo 2 (A) descrito más adelante y se  
 secan al aire. Las plantas de arroz secas se colocan en un  
 tubo de ensayo grande, se introducen en el mismo 30 salta-  
 5 dores de plantas marrones pequeños (Laodelphax striatellus)  
 y el tubo de ensayo se cubre con una gasa. Al cabo de 24 ho-  
 ras se calcula el porcentaje de muertes. Con fines comparati-  
 vos se realiza también un ensayo similar empleando dilucio-  
 nes a 20.000 y 40.000 de una emulsión al 10 % de N-metilcar-  
 bamato de 1-naftilo y de malathion. Los resultados están in-  
 10 dicados en la Tabla I.

TABLA I

<u>Compuesto de ensayo</u>	<u>Dilución (veces)</u>	<u>% de muertes</u>
15 N-metilcarbamato de 2-metil- 5-sec-butilfenilo	20.000	100
	40.000	100
N-metilcarbamato de 2-metil- 5-terc-butilfenilo	20.000	100
	40.000	90
N-metilcarbamato de 1-nafti- lo	20.000	100
	40.000	95
Malathion	20.000	100

20 Ensayo 2

Una dilución de 1 en 40.000 de un polvo mojable al  
 30 % del compuesto de carbamato (I) preparado como en el  
 Ejemplo 2 (B) descrito más adelante se pulveriza sobre ca-  
 rrapetas de la vid (Vigna sinensis) parasitadas por arañue-  
 25 las bimacladas (Tetranychus urticae), a razón de 10 ml por  
 planta. Al cabo de 48 horas, todos los ácaros estaban muer-  
 tos.

Ensayo 3

30 Transcurridos 70 días después de la siembra, unas  
 plantas de arroz se transplantan a unos tiestos de Wagner



1 1/50.000, se aplica a las plantas una cantidad determinada  
 de un polvo fino al 5 % del compuesto de carbamato (I) pre-  
 5 parado como en el Ejemplo 2 (C) descrito más adelante, em-  
 pleando un espolvoreador acampanado vibratorio y se sueltan  
 en las mismas 30 saltadores de plantas marrones (Nilaparva-  
ta lugens). Al cabo de 24 horas se calcula el porcentaje de  
 muertes. Con fines comparativos se realiza también un ensa-  
 yo utilizando un polvo fino al 5 % de N-metilcarbamato de  
 1-naftilo y "Sumithion" [Marca registrada del O-(3-metil-  
 10 4-nitrofenil)tiofosfato de O,O-dimetilo fabricado por Sumi-  
 tomo Chemical Co., Ltd., Japón]. Los resultados están indica-  
 dos en la Tabla II, en la que las cifras son el promedio  
 de los valores de unos 3 tiestos.

TABLA II

15	<u>Compuesto de ensayo</u>	<u>Cantidad de pol- vo aplicada (mg/ tiesto)</u>	<u>% de muer- tes</u>
	N-metilcarbamato de 2-metil- 5-sec-butilfenilo	500	100
		280	100
		130	85
		70	63,2
		40	51,4
20	N-metilcarbamato de 2-metil- 5-terc-butilfenilo	500	100
		280	100
		130	67,4
		70	40,7
		40	15,1
	N-metilcarbamato de 1-naf- tilo	500	100
		280	95
		130	73,2
		70	30,5
25		40	11,3
	Sumithion	500	100
		280	98,2
		130	68,0
		70	52,0
30		40	10,8



1     Ensayo 4

En un vaso de precipitados de 1 litro lleno de agua se introducen unos gránulos del compuesto de carbamato (I) preparado como en el Ejemplo 2 (D) descrito más adelante hasta una concentración de 2 ppm del compuesto activo y se sueltan allí 50 larvas de mosquitos (Culex pipiens pallens). Al cabo de 24 horas se calcula el porcentaje de muertes. Con fines comparativos se realiza también un ensayo similar empleando 2 ppm de N-metilcarbamato de 1-naftilo y de "Sumithion". Los resultados están indicados en la Tabla III.

TABLA III

<u>Compuesto de ensayo</u>	<u>% de muertes</u>
N-metilcarbamato de 2-metil-5-sec-butilfenilo	100
N-metilcarbamato de 2-metil-5-terc-butilfenilo	95
N-metilcarbamato de 1-naftilo	98
Sumithion	100

Además, los compuestos de carbamato (I) son bastante menos tóxicos que los compuestos insecticidas conocidos estructuralmente análogos. La toxicidad aguda de los compuestos de carbamato (I) administrados por vía oral a ratones machos está indicada en la Tabla IV, comparada con la del N-metilcarbamato de 2-metil-5-isopropilfenilo y la de N-metilcarbamato de 2-metil-5-etilfenilo.

25

30



1

TABLA IV

<u>Compuesto de ensayo</u>	<u>Toxicidad aguda (mg/kg)</u>
N-metilcarbamato de 2-metil-5-sec-butilfenilo	>>400
5 N-metilcarbamato de 2-metil-5-terc-butilfenilo	>>400
N-metilcarbamato de 2-metil-5-isopropilfenilo	21
N-metilcarbamato de 2-metil-5-etilfenilo	25

10

Como garantizan estos resultados y otros, los compuestos de carbamato (I) son útiles para combatir diversas pestes de insectos, especialmente en agricultura y viviendas, con un alto margen de seguridad para los seres humanos.

15

Para uso como insecticida, el compuesto de carbamato (I) se diluye normalmente con un vehículo o vehículos inertes para formar una preparación del tipo empleado convencionalmente para insecticidas como emulsiones, polvos mojables, soluciones, polvos finos, aerosoles, pinturas, adobos o similares. Cuando la preparación es una emulsión o un polvo mojable, el compuesto activo puede encontrarse en una proporción del 5 al 80 % en peso. En el caso de soluciones, polvos finos o aerosoles, el contenido de compuesto activo puede estar comprendido entre 0,1 y 50 % en peso. Son ejemplos de vehículos inertes el talco, arcilla, bentonita, caolín, tierra de diatomáceas, pirofilita, benceno, tolueno, dimetilnaftaleno, nafta aromática, etc. También pueden emplearse agentes superficialmente activos como extendedores o emulsionantes. Cuando se desea, pueden incorporarse además otros agentes insecticidas tales como hidrocarburos clorados (por ejemplo, DDT, methoxychlor, hexacloruro de benceno, chlordane, toxaphene, heptachlor, aldrin, endrin), compuestos de

20

25

30



1 fósforo orgánicos (por ejemplo, parathion, malathion, demeton, pirofosfato de tetraetilo) y piretroides (por ejemplo, pyrethrin, allethrin, furethrin, barthrin), acaricidas, nematocidas, germicidas, herbicidas, fertilizantes, desinfectantes del suelo y similares.

5 Las realizaciones prácticas del presente invento están indicadas ilustrativamente en los siguientes ejemplos. En ellos las partes se dan en peso.

EJEMPLO 1

10 (A) Preparación de N-metilcarbamato de 2-metil-5-sec-butilfenilo: Sobre una solución de 16,4 g de 2-metil-5-sec-butilfenol en 50 ml de éter isopropílico se añaden 6,84 g de isocianato de metilo y trazas de trietilamina. La reacción prosigue con desprendimiento de calor. Se deja enfriar la mezcla de reacción y el precipitado se recoge por filtración y se recristaliza en benceno dando el compuesto deseado (17,9 g) en forma de cristales incoloros que funden a 96-101°C.

15 (B) Preparación de N-metilcarbamato de 2-metil-5-terc-butilfenilo: Sobre una solución de 16,4 g de 2-metil-5-terc-butilfenol en 50 ml de éter isopropílico se añaden 6,84 g de isocianato de metilo y trazas de trietilamina. La reacción prosigue con desprendimiento de calor. La mezcla de reacción se trata como en el Ejemplo 1 dando 18,6 g del compuesto deseado en forma de cristales incoloros que funden a 126,5-128°C.

20 (C) Preparación de N-metilcarbamato de 2-metil-5-terc-butilfenilo: Sobre una solución de 14,9 g de fosgeno en 100 ml de benceno se añade gota a gota una mezcla de 16,4 g de 2-metil-5-terc-butilfenol y 8,3 g de piridina a 5-10°C.

25 30



= 4

1 La mezcla de reacción se lava dos veces con 50 ml de agua.  
Sobre la fase orgánica separada se añaden gota a gota 21 g  
de una solución acuosa al 30 % de monometilamina a 5-10°C.  
El precipitado se recoge por filtración, se lava con agua y  
5 se seca a 50°C en vacío. El material resultante se recrista-  
liza en benceno dando 16,8 g del compuesto deseado en forma  
de cristales incoloros que funden a 127-128°C.

#### EJEMPLO 2

(A) Preparación de emulsiones: Se mezclan íntimamente  
10 en el orden indicado 10 partes del compuesto de carbamato  
(I), 40 partes de N,N-dimetilformamida, 30 partes de "Ka-  
wakasol" [Marca registrada de un disolvente aromático que  
contiene principalmente  $\alpha$ -metilnaftaleno, fabricado por  
Kawasaki Kasei Co., Ltd., Japón] y 20 partes de "Sorpól  
15 9049" [Marca registrada de un agente superficialmente acti-  
vo fabricado por Toho Chemical Co., Ltd., Japón] para pre-  
parar una emulsión al 10 %. La emulsión se diluye con agua  
y después se aplica.

(B) Preparación de polvos mojables: Se mezclan íntima-  
20 mente en el orden indicado 30 partes de compuesto de carba-  
mato (I), 5 partes de "Tokusil GU-N" [Marca registrada de  
una sílice fabricada por Tokuyama Soda Co., Ltd., Japón],  
60 partes de "Radiolite" [Marca registrada de una tierra de  
diatomáceas fabricada por Showa Kagaku Co., Ltd., Japón] y  
25 5 partes de "Sorpól 5029" [Marca registrada de un agente su-  
perficialmente activo fabricado por Toho Chemical Co., Ltd.,  
Japón] para preparar un polvo mojable al 30 %. El polvo mo-  
jable se diluye con agua y después se aplica.

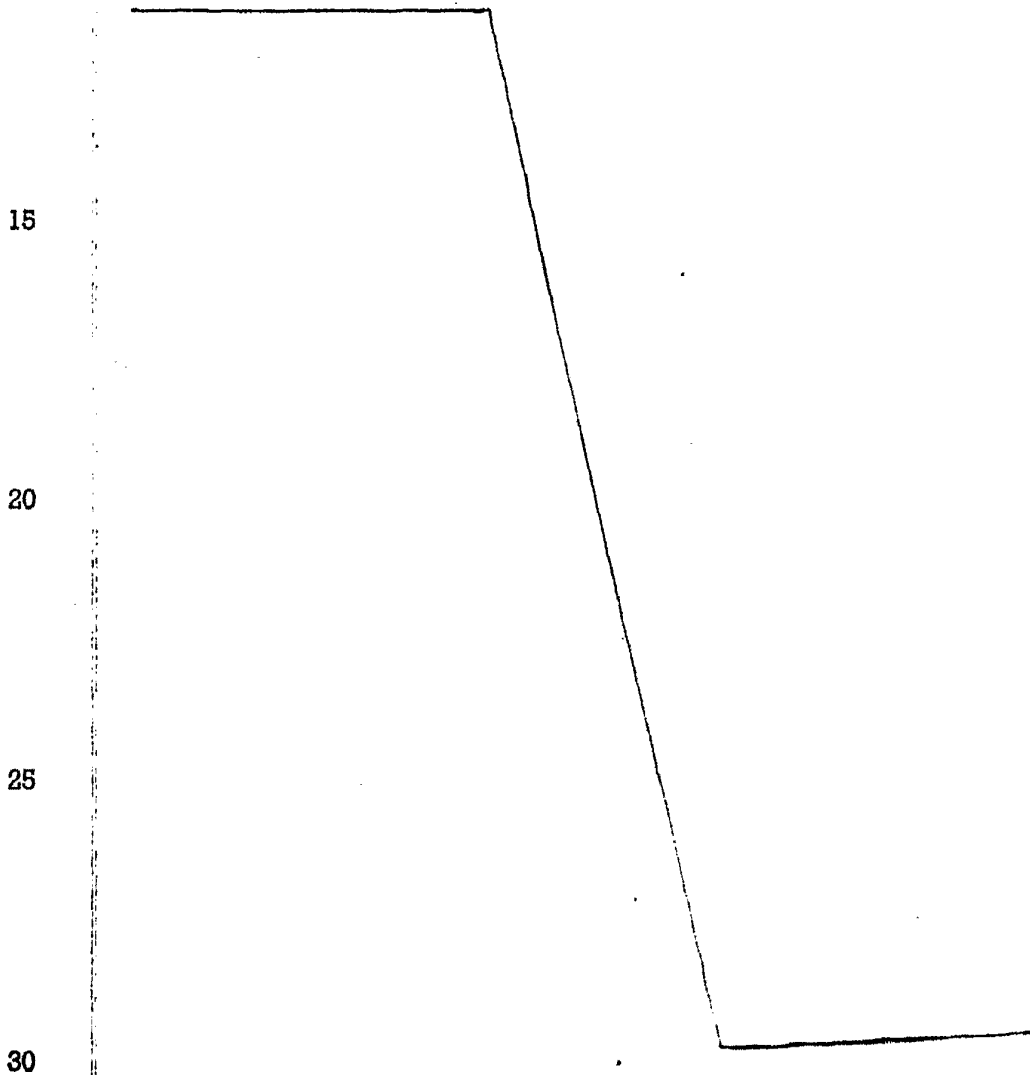
(C) Preparación de polvos finos: Se mezclan íntimamente  
30 5 partes del compuesto del carbamato (I) y 95 partes de



1 talco y se pulverizan para formar un polvo fino al 5 %. Es-  
te polvo fino se aplica como tal.

(D) Preparación de gránulos: Se mezclan íntimamente en  
el orden citado 4 partes del compuesto de carbamato (I), 2  
5 partes de ligninsulfonato sódico y 94 partes de arcilla de  
200 mallas, se amasa con una pequeña cantidad de agua, se  
granula y después se seca para formar gránulos. Los gránu-  
los se aplican como tales.

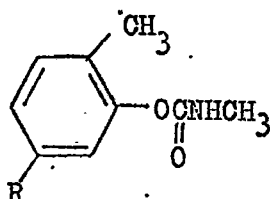
En resumen, la Patente de Invención que se solicita  
10 recaerá sobre las siguientes:



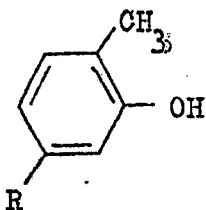


- REIVINDICACIONES -

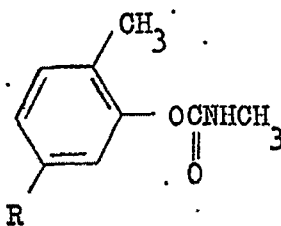
1. Un procedimiento para la preparación de un compuesto de carbamato de fórmula:



donde R es sec-butilo o terc-butilo, cuyo procedimiento consiste en hacer reaccionar un compuesto hidróxílico de fórmula:



donde R es el definido anteriormente, con fosgeno en presencia de un agente eliminador de ácido y hacer reaccionar el cloruro de carbonilo resultante de fórmula:



donde R es el definido anteriormente, con metilamina en presencia de un agente eliminador de ácido.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende como ingrediente activo una cantidad insecticida de por lo menos uno de los compuestos N-metilcarbamato de 2-metil-5-sec-butilfenilo y N-metilcarbamato de 2-metil-5-terc-butilfenilo y un vehículo inerte.



1                    3. Un procedimiento según la Reivindicación 2, en  
la que el ingrediente activo es N-metilcarbamato de 2-metil-  
5-sec-butilfenilo.

5                    4. Un procedimiento según la Reivindicación 2, en  
la que el ingrediente activo es N-metilcarbamato de 2-metil-  
5-terc-butilfenilo.

5. Se reivindica por último como objeto sobre el  
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:

10 "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN COMPUESTO DE CAR-  
BAMATO".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la  
presente Memoria descriptiva que consta de trece páginas me-  
canografiadas.

15

Madrid, 4 Octubre 1.968

BERNARDO UNGRIA

p.p.

20

25

30