

350

24



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 N-METIL-CARBAMATO DE 3,5-DI-ISOPRO

PIL-4-METILFENILO"

Prioridad: Patente japonesa n.º 68967/67 del 25.10.67



1 Este invento se refiere a un nuevo carbamato, a sa-
ber el N-metilcarbamato de 3,5-di-isopropil-4-metilfenilo
(al que nos referiremos en adelante como "carbamato") y a
su uso y producción.

5 Hasta ahora, se ha sabido que el N-metilcarbamato de
3,4,5-trimetilfenilo posee cierta actividad insecticida
(patente japonesa nº 17.791/1965). No obstante, su activi-
dad insecticida no es tan intensa que haya inducido a su
aplicación práctica. Además, su toxicidad para los animales
10 y los seres humanos es relativamente alta.

 Ahora se ha encontrado que, entre numerosos N-metil-
carbamatos de 3,5-dialquil-4-metilfenilo, el carbamato an-
tes citado ejerce una marcada actividad insecticida contra
las plagas de insectos, especialmente en agricultura y en
15 viviendas, con un alto margen de seguridad para los anima-
les y los seres humanos.

 En consecuencia, un objeto fundamental del presente in-
vento es reivindicar el nuevo carbamato. Otro objeto de es-
te invento es reivindicar el carbamato que posee actividad
20 insecticida. Otro objeto del invento es reivindicar una com-
posición insecticida que contiene el carbamato como ingre-
diente activo. Todavía otro objeto más del invento es rei-
vindicar un procedimiento para la preparación del carbama-
to. Estos y otros objetos se pondrán en evidencia a los ex-
25 pertos en la técnica a la que pertenece el presente invento
mediante la descripción siguiente.

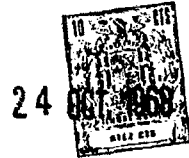
 De acuerdo con el presente invento, el carbamato puede
ser preparado haciendo reaccionar 3,5-di-isopropil-4-metil-
fenol con fosgeno y después haciendo reaccionar el cloro-
30 formiato de 3,5-di-isopropil-4-metilfenilo resultante con



1 metilamina. La reacción en la primera etapa se efectúa por
tratamiento del fenol de partida con fosgeno en presencia
de un agente que elimine el ácido (por ejemplo, hidróxido
sódico, hidróxido potásico, dimetilanilina, dietilanilina,
5 trietilamina, piridina, etc), generalmente en un disolvente
(por ejemplo, benceno, tolueno, clorobenceno o éter etílico)
a una temperatura comprendida entre -10° y 10°C aproximada-
mente. En la segunda etapa la reacción se lleva a cabo tra-
tando el cloroformiato intermedio con metilamina en presen-
10 cia de un agente que elimine el ácido (por ejemplo, hidró-
xido sódico, hidróxido potásico, dimetilanilina, dietilanili-
na, trietilamina, metilamina o piridina), normalmente en un
disolvente (por ejemplo, agua, benceno, tolueno, cloroben-
ceno o éter etílico) a una temperatura comprendida entre
15 -10° y 10°C aproximadamente.

Otra posibilidad consiste también en preparar el car-
bamato haciendo reaccionar 3,5-di-isopropil-4-metilfenol con
isocianato de metilo. La reacción se lleva a cabo tratando
el fenol con isocianato de metilo, generalmente en un disol-
20 vente (por ejemplo, benceno, tolueno, clorobenceno o éter
etílico) a una temperatura comprendida entre 10° y 40°C apro-
ximadamente. Se prefiere la presencia de una pequeña canti-
dad de una amina (por ejemplo, dimetilanilina, dietilanili-
na, trietilamina o piridina) como catalizador.

25 El carbamato presenta una acción insecticida muy apre-
ciable sobre varias plagas de insectos incluidos los salta-
hojas, saltapuntas, áfidos, cocos, chinches, polillas, gu-
sano de la hoja, gusano de saco, arrollador de la hoja, mi-
nador de la hoja, orugas, taladradores de tallos, moscas de
30 agua, cresas, moscas, gorgojos, escarabajos, ácaros, etc.



1 A continuación se dan algunos de los resultados de los ensayos con los que se ha puesto en evidencia la actividad insecticida del carbamato:

Ensayo 1

5 Quince días después de su emergencia se sumergieron durante 1 minuto unas plantas de arroz (con una altura de 15 a 20 cm) en una dilución a 20.000 o 40.000 de un concentrado emulsionable al 10 % del carbamato preparado en la forma descrita en el Ejemplo 2 (A) que se da más adelante y después se secaron al aire. Las plantas de arroz secas se introdujeron en un tubo de ensayo grande, a continuación se introdujeron en el mismo 30 saltapuntas marrones pequeños (Laodelphax striatellus) y se cubrió el tubo de ensayo con una gasa. Al cabo de 24 horas se calculó el porcentaje de muertes. Con fines comparativos se realizó también un ensayo similar empleando diluciones a 20.000 y 40.000 veces de un concentrado emulsionable al 10 % de N-metilcarbamato de 1-naftilo y de "Malathion". Los resultados están indicados en la Tabla I.

20

TABLA I

| <u>Compuesto de prueba</u> | <u>Dilución (veces)</u> | <u>Porcentaje de muertes</u> |
|--------------------------------------|-------------------------|------------------------------|
| N-metilcarbamato de 3,5-di-isopropil | 20.000 | 100 |
| -4-metilfenilo | 40.000 | 100 |
| N-metilcarbamato de 1-naftilo | 20.000 | 100 |
| | 40.000 | 100 |
| Malathion | 20.000 | 100 |

25

30

Ensayo 2

Al cabo de 70 días después de su siembra se transplan- taron unas plantas de arroz a unas macetas Wagner 1/50.000, se aplicó a las plantas una cantidad determinada de un polvo



1 fino al 5 % del carbamato preparado en la forma descrita en
el Ejemplo 2 (C), empleando un espolvoreador de campana y
se soltaron sobre las mismas 30 saltapuntas marrones (Nila-
parvata lugens). Al cabo de 24 horas se calculó el porcen-
5 taje de muertes. Con fines comparativos se realizó también
un ensayo similar empleando un polvo al 5 % de N-metilcarba-
mato de 1-naftilo y de "Sumithion" (marca registrada del
O-(3-metil-4-nitrofenil)tiofosfato de O,O-dimetilo fabrica-
do por Sumitomo Chemical Co., Ltd., Japón). Los resultados
10 están indicados en la Tabla II, en la que las cifras repre-
sentan la media de los valores de unas tres macetas.

TABLA II

| | <u>Compuesto de prueba</u> | <u>Cantidad apli cada de polvo (mg/maceta)</u> | <u>Porcenta je de muertes</u> |
|----|---|--|-------------------------------|
| 15 | N-metilcarbamato de 3,5-di-isopro- pil-4-metilfenilo | 500 | 100 |
| | | 280 | 100 |
| | | 130 | 88 |
| | | 70 | 60,3 |
| | | 40 | 49,2 |
| 20 | N-metilcarbamato de 1-naftilo | 500 | 100 |
| | | 280 | 98 |
| | | 130 | 79 |
| | | 70 | 42,5 |
| | | 40 | 38,3 |
| 25 | Sumithion | 500 | 100 |
| | | 280 | 98,2 |
| | | 130 | 68 |
| | | 70 | 52 |
| | | 40 | 10,8 |

30



1 Ensayo 3

En un vaso de precipitados de 1 litro lleno de agua se introducen gránulos al 6 % del carbamato preparado en el Ejemplo 2 (D) descrito más adelante hasta obtener una concentración de 2 ppm del compuesto activo y se sueltan 50 larvas de mosquito (Culex pipiens pallens) en el mismo. 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 prueba</u> | <u>Porcentaje de muertes</u> |
|----|--|------------------------------|
| | N-metilcarbamato de 3,5-di-isopropil-4-metilfenilo | 100 |
| 15 | N-metilcarbamato de 1-naftilo | 97,5 |
| | Sumithion | 100 |

Además, el carbamato es bastante menos tóxico que los compuestos insecticidas conocidos estructuralmente semejantes. La toxicidad aguda del carbamato cuando se administra por vía oral a ratones machos está indicada en la Tabla IV, comparada con la del N-metilcarbamato de 3,4,5-trimetilfenilo y la del N-metilcarbamato de 3-isopropilfenilo.

TABLA IV

| | <u>Compuesto de prueba</u> | <u>Toxicidad aguda (mg/kg)</u> |
|----|--|--------------------------------|
| 25 | N-metilcarbamato de 3,5-di-isopropil-4-metilfenilo | 300 |
| | N-metilcarbamato de 3,4,5-trimetilfenilo | 54 |
| | N-metilcarbamato de 3-isopropilfenilo | 15 |

30 Como demuestran estos y otros resultados de pruebas,



1 el carbamato es útil para combatir diversas plagas de in-
sectos, especialmente en agricultura y en viviendas, con
un alto grado de seguridad para los seres humanos.

5 Para uso como insecticida, el carbamato se diluye
normalmente con un vehículo o vehículos inertes para formar
una preparación del tipo empleado convencionalmente para in-
secticidas tal como concentrado emulsionable, polvo moja-
ble, solución, polvo fino, aerosol, pintura, adobo o simila-
res. Cuando la preparación es un concentrado emulsionable o
10 un polvo mojable, el compuesto activo puede encontrarse en
una proporción comprendida entre 5 y 80 % en peso. En el ca-
so de una solución, polvo fino o aerosol, el contenido del
compuesto activo puede ser de 0,1 a 50 % en peso. Son ejem-
plos de vehículos inertes el talco, arcilla, bentonita, cao-
15 lín, tierra de diatomáceas, pirofilita, benceno, tolueno,
dimetilnaftaleno, nafta aromática, etc. También pueden em-
plearse agentes superficialmente activos como esparcidores
o emulsionantes. Cuando se desee, pueden incorporarse ade-
más otros agentes insecticidas como hidrocarburos clorados
20 (por ejemplo, DDE, metoxicloro, hexacloruro de benceno, D-
chlordane, toxaphene, heptachlor, aldrin, endrin), compues-
tos organofosfónicos (por ejemplo, parathion, malathion,
demeton, pirofosfato de tetraetilo) y piretroides (por ejem-
plo, piretrina, aletrina, furetrina, bartrina), acaricidas,
25 nematocidas, germicidas, herbicidas, fertilizantes, desin-
fectantes del terreno y similares.

Las realizaciones prácticas del presente invento están
ilustradas en los siguientes ejemplos. Las partes se dan en
peso.



EJEMPLO 1

1
5
10
15
20
25
30

(A) En una solución de 19,2 g de 3,5-di-isopropil-4-metilfenol en 150 ml de benceno se disuelven 19,8 g de fosgeno. A la solución resultante mantenida a una temperatura de -10° a 10°C se añaden gota a gota 13,1 g de trietilamina. La mezcla resultante se combina con 20 ml de agua para disolver el hidrocloreuro y se deja en reposo. A continuación se separa la capa bencénica y se lava con agua para dar una solución bencénica de cloroformiato de 3,5-di-isopropil-4-metilfenilo. La solución se mantiene a una temperatura comprendida entre -10° y 10°C y se añade gota a gota 31 g de una solución al 30 % de metilamina en agua. La mezcla resultante se deja en reposo y después se separa la capa de disolvente orgánico, se lava con agua, se seca y se concentra. El residuo se cristaliza en una mezcla de benceno y n-hexano (1:1) para dar 19,5 g de N-metilcarbamato de 3,5-di-isopropil-4-metilfenilo en forma de cristales incoloros que funden a $142,5-144,5^{\circ}\text{C}$.

(B) A una solución de 19,2 g de 3,5-di-isopropil-4-metilfenol en 200 ml de éter isopropílico se añade una cantidad catalítica de trietilamina. A continuación se añade gota a gota una solución de 6,8 g de isocianato de metilo en 140 ml de éter isopropílico, a una temperatura comprendida entre 10° y 20°C . La mezcla resultante se mantiene a $50-60^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas y después a la temperatura ambiente durante toda la noche. El precipitado se recoge por filtración y se cristaliza en una mezcla de benceno y n-hexano (3:2) para dar 17,2 g de N-metilcarbamato de 3,5-di-isopropil-4-metilfenilo en forma de cristales incoloros.



EJEMPLO 2

1

5

10

(A) Se mezclan íntimamente, en el orden citado, 10 partes de N-metilcarbamato de 3,5-di-isopropil-4-metilfenilo, 40 partes de N,N-dimetilformamida, 30 partes de "Kawakasol" (nombre comercial de un disolvente aromático que contiene principalmente α -metilnaftaleno, fabricado por Kawasaki Kasei Co., Ltd., Japón) y 20 partes de "Sorpul 9049" (nombre comercial de un agente superficialmente activo fabricado por Toho Chemical Co., Ltd., Japón) para obtener un concentrado emulsionable al 10 %. El concentrado emulsionable se diluye con agua y después se aplica.

15

20

(B) Se mezclan íntimamente, en el orden citado, 40 partes de N-metilcarbamato de 3,5-di-isopropil-4-metilfenilo, 10 partes de "Tokusil GU-N" (nombre comercial de una sílice fabricada por Tokuyama Soda Co., Ltd., Japón), 45 partes de "Radiolite" (nombre comercial de una tierra de diatomáceas fabricada por Showa Kagaku Co., Ltd., Japón) y 5 partes de "Sorpul 5029" (nombre comercial de un agente superficialmente activo fabricado por Toho Chemical Co., Ltd., Japón) para formar un polvo mojable al 40 %. El polvo mojable se diluye con agua y después se aplica.

25

(C) Se mezclan íntimamente 5 partes de N-metilcarbamato de 3,5-di-isopropil-4-metilfenilo y 95 partes de talco y se pulverizan para formar un polvo fino al 5 %. El polvo se aplica tal como está.

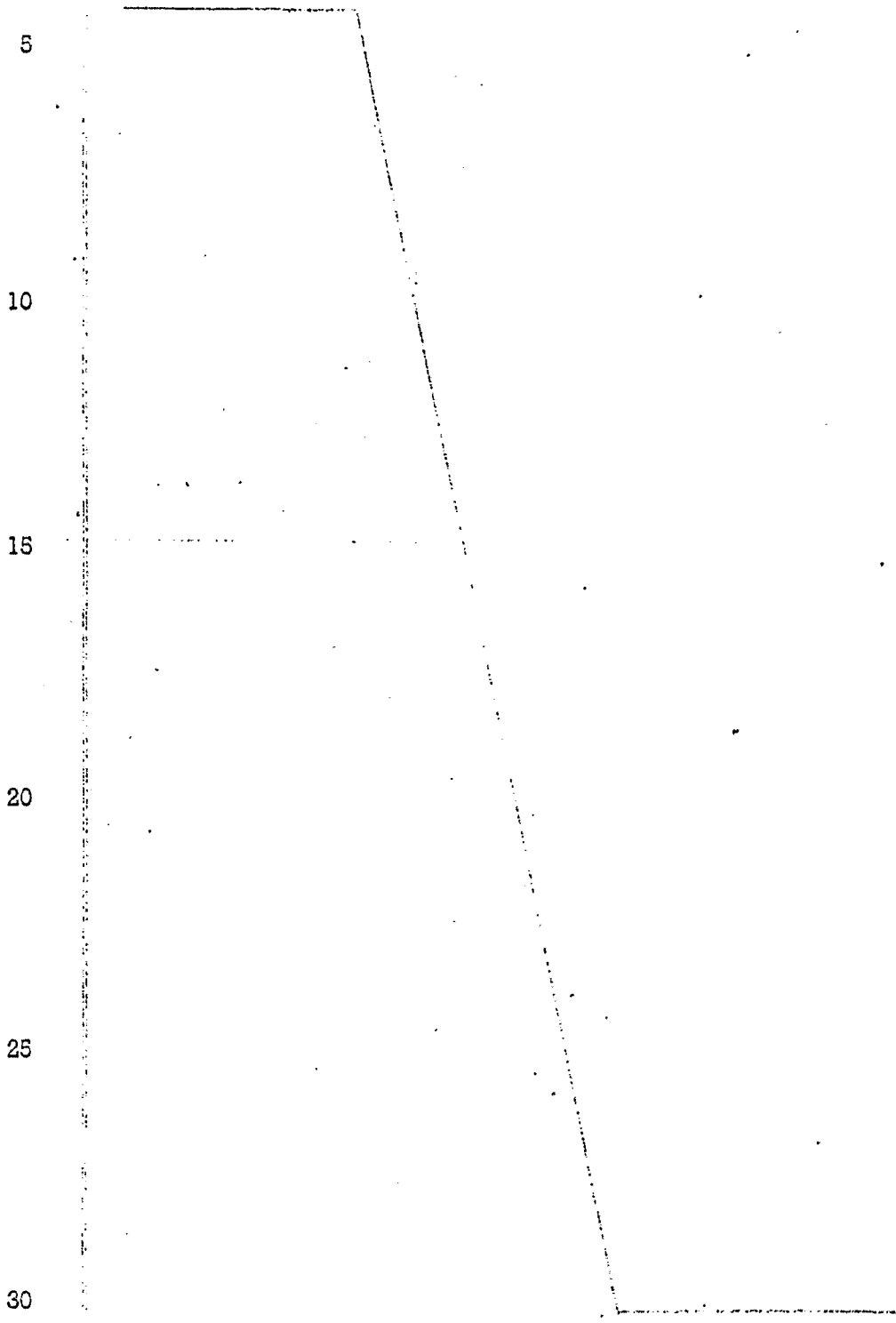
30

(D) Se mezclan íntimamente, en el orden citado, 6 partes de N-metilcarbamato de 3,5-di-isopropil-4-metilfenilo, 2 partes de ligninsulfonato sódico y 92 partes de arcilla de 200 mallas, se amasan con una pequeña cantidad de agua, se granulan y después se secan para formar unos gránulos al



1 6 %. Los gránulos se aplican tal como están.

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





1

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de N-metil-carbamato de 3,5-di-isopropil-4-metilfenilo que consiste en hacer reaccionar 3,5-di-isopropil-4-metilfenol con fosge
5 no en presencia de un agente eliminador de ácido y después hacer reaccionar con metilamina el cloroformiato de 3,5-di-isopropil-4-metilfenilo resultante, en presencia de un agente eliminador de ácido.

10

2. Un procedimiento para la preparación de N-metil-carbamato de 3,5-di-isopropil-4-metilfenilo que consiste en hacer reaccionar 3,5-di-isopropil-4-metilfenol con isocianato de metilo.

15

3. Se reivindica por último como objeto sobre el - que ha de recaer la patente de invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE N-METIL-CARBAMATO DE 3,5-DI-ISOPROPIL-4-METILFENILO".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la - presente memoria descriptiva que consta de once páginas mecanografiadas.

20

Madrid, 24 octubre 1.968

BERNARDO UNGRIA

p.p.

25

30