

377015

PATENTE DE INVENCION

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE	<u>P-01</u>
SUBCLASE	<u>N</u>

Le A 12 082-Sp.

377015



Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la preparaci3n de un medio
insecticida.

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

=====



1

La presente invención se refiere al nuevo éster de ácido N-metil-0-(2-etilmercapto-metil-)-fenil-carbámico que tiene un efecto insecticida, particularmente un efecto insecticida sistemático, así como a un procedimiento para su preparación. -

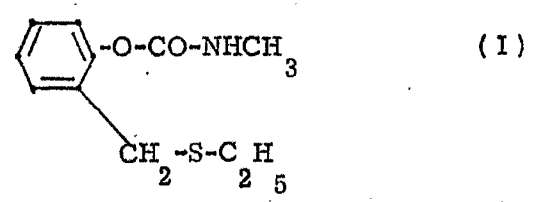
5

Ya se ha dado a conocer que ésteres de ácidos N-metil-0-fenil-carbámicos, tales como el éster de ácido N-metil-0-(2-metilmercaptometil-)-fenil-carbámico, el éster de ácido N-metil-0-(2-metoximetil-)-fenil-carbámico y el éster de ácido N-metil-0-(2-etoximetil-)-fenil-carbámico, tienen un efecto insecticida (compárese: Patente publicada No. 1,254,617 de la República Federal Alemana). -

10

Se ha encontrado que el nuevo éster de ácido N-metil-0-(2-etilmercapto-metil-)-fenil-carbámico de la fórmula

15



20

tienen fuertes propiedades insecticidas. -

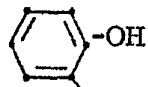
Además, se ha encontrado que se obtiene el éster de ácido N-metil-0-(2-etilmercapto-metil-)-fenil-carbámico de la fórmula (I)

(a) el fenol de la fórmula

25

577015

1



(II)

5

se hace reaccionar con isocianato de metilo, o

(b) el fenol de la fórmula (II), en una primera etapa, se transforma con un exceso de fosgeno en el correspondiente éster de ácido clorofórmico y éste, en una segunda etapa, se hace reaccionar con metilamina, o

10

(c) el fenol de la fórmula (II), en una primera etapa, se hace reaccionar con la cantidad aproximadamente equivalente de fosgeno para formar el correspondiente carbonato bis-(fenílico) y éste se desdobla, en una segunda etapa, con metilamina. -

15

Sorprendentemente, el éster de ácido N-metil-0-(2-etilmercapto-metil-)-fenil-carbámico muestra un efecto insecticida sistemático considerablemente superior que los ésteres de ácidos N-metil-0-fenil-carbámicos que son las sustancias químicamente más parecidas de igual campo de acción. La sustancia de acuerdo con el invento, por consiguiente, constituye un enriquecimiento de la técnica. -

20

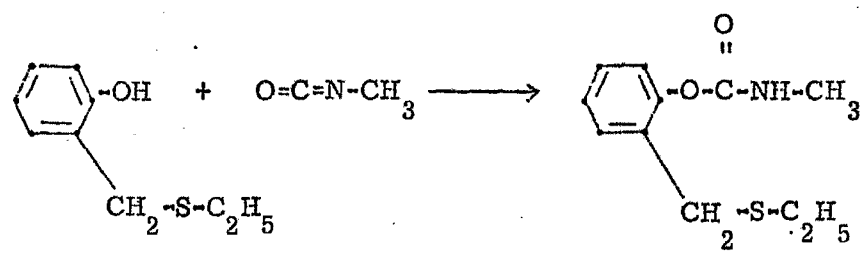
Si se aplican como sustancias de partida 2-etilmercapto-metil-fenol e isocianato de metilo, el desarrollo de la reacción puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas:

25



1

5



10

15

20

25

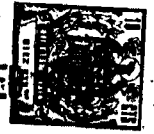
El 2-etilmercapto-metil-fenol aplicado como
 substancia de partida, puede ser obtenido a partir de 2-clorometil-
 fenol y de etilmercaptano en presencia de metilato de sodio. -

Como diluyentes o disolventes entran en consi-
 deración, para todos los procedimientos, todos los disolventes orgánicos
 inertes. A éstos pertenecen preferiblemente hidrocarburos, tales co-
 mo benceno, nafta, tolueno, xileno; éteres, tales como éter dietílico
 o di-n-butílico, dioxano, tetrahidrofurano; cetonas alifáticas de bajo
 peso molecular y nitrilos, por ejemplo acetona, metiletilcetona, metil-
 isopropilcetona y metilisobutilcetona, aceto- y propionitrilo. -

El procedimiento (a) puede ser llevado a cabo
 también en ausencia de disolventes o diluyentes. -

Como agentes ligadores de ácidos, en los pro-
 cedimientos (b) y (c) pueden utilizarse todos los agentes ligadores de
 ácidos usuales. A éstos pertenecen preferiblemente los hidróxidos de
 álcalis, tales como los hidróxidos de sodio y de potasio; carbonatos
 de álcalis, tales como el carbonato de sodio, y aminas, tales como
 trietilamina y piridina. -

377015



1 Las temperaturas de reacción pueden va-
riar dentro de un margen amplio. Por lo general, se trabaja entre
-10°C y +150°C, preferiblemente entre -10° y +40°C. -

5 Por lo general, los procedimientos según la
invención, son realizados bajo la presión normal. -

En la realización de los procedimientos se-
gún la invención, se aplican las sustancias de partida, por lo general,
en cantidades equivalentes; tan solo el fosgeno en el procedimiento
(b) es aplicado en exceso. -

10 En la primera etapa del procedimiento (b),
se trabaja preferiblemente a un valor pH inferior a 7, y en la primera
etapa del procedimiento (c), preferiblemente a un valor pH de aproxi-
madamente 8. -

15 La elaboración de la mezcla de reacción es
efectuada en la forma usual. -

20 La sustancia activa según el invento muestra,
a una baja fitotoxicidad y a una baja toxicidad para animales de sangre
caliente, un fuerte efecto insecticida. Por ello, la sustancia activa
puede ser aplicada con buen éxito para combatir insectos nocivos chu-
padores y mordedores y dípteros. El efecto comienza rápidamente y
es de larga duración. -

25 A los insectos chupadores pertenecen esencial-
mente piojuelos o pulgones, tales como el pulgón de durazneros (*My-
zus persicae*), el pulgón negro de habas (*Doralis fabae*); cochinillas,
tales como *Aspidiotus hederae*, *Lecanium hesperidum*, *Pseudococcus*

377015



1 dispersantes. En el caso de la utilización del agua como diluyente,
pueden emplearse por ejemplo también disolventes orgánicos como
disolventes auxiliares. Entran en consideración esencialmente, como
disolventes líquidos: hidrocarburos aromáticos, tales como xileno y
5 benceno; hidrocarburos aromáticos clorados, tales como cloroben-
ceno; parafinas, tales como fracciones de petróleo; alcoholes, tales
como metanol y butanol; disolventes fuertemente polares, tales como
dimetilformamida y sulfóxido de dimetilo, así como agua; como subs-
tancias sólidas de vehículo: polvos minerales naturales, tales como
10 caolines, 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 polioxietileno y alcoholes grasos,
por ejemplo éteres alquilarilpoliglicólicos, sulfonatos alquílicos y
15 arílicos; como agentes dispersantes: por ejemplo lignina, lejías de
desecho de sulfito y metilcelulosa. -

La sustancia activa según el invento puede estar presente en las formulaciones en mezcla con otras sustancias activas conocidas. -

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

La sustancia activa puede ser aplicada como tal, en forma de sus formulaciones o como formas de aplicación pre-
25 paradas de las últimas, tales como soluciones, emulsiones, suspen-



1 siones, polvos, pastas y granulados en condición lista para el uso.
 La aplicación es efectuada en la forma usual, por ejemplo por rocia-
 da, pulverización, espolvoreo, esparcimiento, riego, desinfección
 o incrustación. -

5 Las concentraciones de la substancia activa
 en las preparaciones listas para la aplicación pueden variar dentro
 de límites amplios. Por lo general, están entre 0,0001 % y 5 % en
 peso, preferiblemente entre 0,0005 % y 1 %.-

10 En el caso de determinados procedimien-
 tos de aplicación, se emplean también preparaciones bastante concen-
 tradas, por ejemplo con un contenido de substancia activa de un 10 %
 hasta un 80 % en peso para el procedimiento VUB (procedimiento de
 volumen ultra bajo). -

15 La substancia activa según el invento mues-
 tra también un efecto antimicrobiano y, por ello, puede ser utilizado
 en la desinfección técnica para destruir hongos y bacterias. -

Ejemplo A.

Ensayos con Myzus (efecto por contacto).

Disolvente: 3 partes en peso de dimetilformamida,

20 emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

Para la producción de una preparación apro-
 piada 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
 25 concentración deseada. -

377015

28 FEB 1968

1

La preparación de substancia activa es pulverizada sobre plantas de repollo (*Brassica oleracea*) fuertemente atacados por el pulgón de durazneros (*Myzus persicae*), hasta la formación de gotas de humedad. -

5

Al cabo del tiempo indicado, se determina en % el grado de destrucción, significando 100 % que fueron matados todos los pulgones, mientras que 0 % significa que no fue matado ningún pulgón. -

10

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

15

20

25

377015

Tabla.

(Insectos nocivos para plantas)

Ensayo con Myzus.



Substancias activas	concentración de la subs. act. en %	grado de destrucción en % al cabo de 24 horas
	0,2	100
	0,02	100
	0,002	60
	0,0002	0
(conocida)		
	0,2	100
	0,02	60
(conocida)		
	0,2	100
	0,02	0
(conocida)		

377015

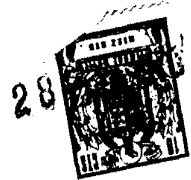
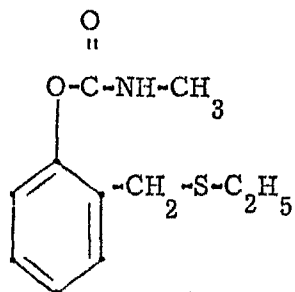


Tabla (continuación)

Substancias activas	concentración de la subs. act. en %	grado de destrucción en % al cabo de 24 horas
---------------------	-------------------------------------	---



0,2	100
0,02	100
0,002	90
0,0002	25

377015



1

Ejemplo B.

Ensayo con Doralis (efecto sistemático)

Disolvente: 3 partes en peso de dimetilformamida,

emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

5

Para la producción de 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. -

10

Con la preparación de sustancia activa se riegan plantas de chaucha (vicia faba) fuertemente atacadas por el pulgón negro de habas (*Doralis fabae*), de modo que la preparación de sustancia activa penetra en el suelo, sin mojar las hojas de las plantas de chaucha. La sustancia activa es absorbida por las plantas desde el suelo y así llega a las hojas atacadas. -

15

Al cabo del tiempo indicado, se determina en % el grado de destrucción, significando 100 % que fueron matados todos los pulgones, mientras que 0 % significa que no fue matado ningún pulgón. -

20

Las sustancias activas, sus concentraciones, el tiempo de evaluación y los resultados surgen de la siguiente tabla:

25

377015

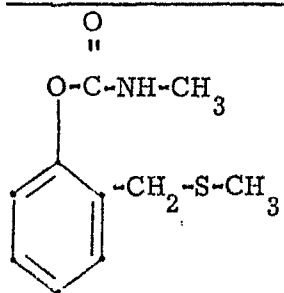
Tabla

(Insectos nocivos para plantas)

Ensayo con Doralis (sistemático).

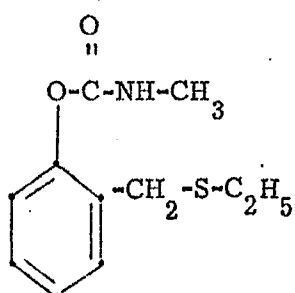


Substancias activas	concentración de subst. act. en %	grado de destrucción en % al cabo de 4 días
---------------------	-----------------------------------	---



0,2	100
0,02	100
0,002	0

(conocida)



0,2	100
0,02	100
0,002	100
0,0002	40

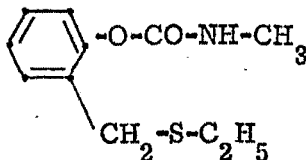
377015

1

Ejemplo 1.



5



10

Se mezclan 0,5 moles de 2-etilmercapto-
 metilfenol en 300 ml de benceno con 30 g de isocianato de metilo y se
 deja la mezcla en reposo durante 12 horas. Subsiguientemente se eli-
 mina el disolvente por destilación. Quedan 72 g (74 % de la teoría)
 del compuesto arriba indicado; índice de refracción : $n_D^{23} = 1,5602$.

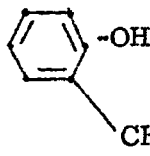
15

El éster de ácido N-metil-O-(2-etilmercapto-
 metil)-fenil-carbámico también, con un rendimiento al 45-55 %, si
 se trata el 2-etilmercapto-metilfenol con un exceso de fosgeno como
 para obtener el éster de ácido clorofórmico, o se lo hace reaccionar
 con aproximadamente cantidades equimolares de fosgeno como para
 formar el carbonato bis-(fenílico) y subsiguientemente se trata éste
 con metilamina.

20

El fenol aplicado como sustancia de partida,
 de la fórmula

25



377015



1 puede ser preparado como sigue:

71 g de 2-clorometilfenol recientemente
preparado, se hacen reaccionar en 300 ml de acetonitrilo con 35 g
de etilmercaptano y 0,5 moles de metilato de sodio en 100 ml de aceto-
5 nitrilo a 0-10°C. Después de un reposo durante 2 horas, se vierte en
agua, se recoge con benceno y se destila. P.e.₅ = 105°C. Rendimien-
to: 50 % de la teoría. -

10

15

20

25

377015



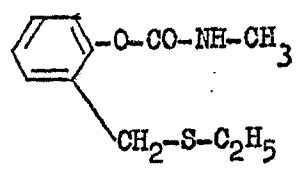
N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente

- 5. indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Alemania con fecha 1 de marzo de 1969, nº P 19 10 588.5, acogiéndose por lo tanto,
- 10. 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 preparación de un medio insecticida; caracterizándose en lo siguiente:
- 15.

1.- Procedimiento para la preparación de un medio insecticida, a base de éster de ácido N-metil-O-(2-etil-mercapto-metil)-fenil-carbámico, caracterizado porque el éster de ácido N-metil-O-(2-etil-mercapto-metil)-fenil-carbámico, de fórmula general:

20.



(I)

- 25. se mezclan con disolventes líquidos que contienen un material tensioactivo ó con materiales de carga sólidos e

377015



inertes, en caso dado, contienen un material tensioactivo, empleándose 0,1 - 95 partes en peso de material activo por 99,9 - 5 partes en peso de materiales.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como disolventes se emplean aromatos clorados, parafinas, alcoholes, aminas ó derivados amínicos como materiales de carga sólidos, las molturaciones de minerales naturales ó molturaciones de minerales sintéticos y como materiales tensioactivos emulsionadores no ionógenos ó aniónicos ó lignina deslignificaciones sulfíticas ó celulosa metilica.
- 10.

3.- Procedimiento para la preparación de un medio insecticida; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

15. Esta memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

28 FEB. 1970

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

GOMEZ ACEBO Y MODEI

... Firmado: F. Hernández Ruiz

377015