

389161

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C 07</u> <u>A 01</u>
SUBCLASE <u>e</u> <u>N</u>



memoria descriptiva

389161

CLASE DE REGISTRO

Patente de Invención, por veinte años en España.

NOMBRE NACIONALIDAD DEL SOLICITANTE

Hokko Chemical Industry Co, Ltd.
- sociedad japonesa -

RESIDENCIA Y DOMICILIO

Tokio (JAPON)
2, 4-Chome, Nihonbashi-Hongoku-cho, chuo-ku.

OBJETO

" Procedimiento para la obtención de N-metil-N-metiltio metil-N'-(2-metil-4-cloro)fenil formamida ".

INVENTORES :

Saburo Takahashi, Hiroshi Oyama, Hiroshi Naka, Takaji Yamamoto, Kentarō Nakatomi, Konichi Ishibe, y Toshihiro Saito, de nacionalidad japonesa, todos ellos.

PRIORIDADES :

Sol. Pte. japonesa 22254/1970 del 18 de Marzo de 1970.
Sol. Pte. " 109721/1970 del 11 de Diciembre 1970.
Sol. Pte. " 109722/1970 del 11 de Diciembre 1970.

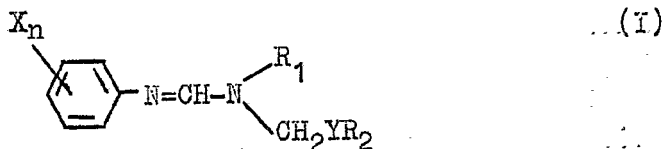
MC/.

389161



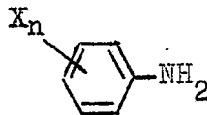
- 1.-

1 El presente invento se refiere a un procedimiento
para la obtención de un nuevo compuesto de la fórmula gene-
ral



10 en que X es un átomo de halógeno, o un grupo alquilo, halo-
alquilo, alcoxi, nitro o alquilcarbamoiloxi; n es cero o un
número entero de 1 a 3; R₁ es un átomo de hidrógeno o un gru-
po alquilo, alquenilo, alquinilo, haloalquilo, alquiltioal-
quilo, alcoxialquilo, haloalcoxialquilo o haloalquiltioalqui-
lo; R₂ es un grupo alquilo, alquenilo, alquinilo, alquiltio-
alquilo, alcoxialquilo o haloalquilo; e Y es un átomo de
15 oxígeno o de azufre, es útil en agricultura y horticultura
como un producto insecticida y miticida químico, capaz de
matar eficazmente gorgojos perforadores del arroz, que son
los más nocivos y para el arroz y mitas de araña que son no-
civas para las frutas y verduras, sin dar ninguna fitotoxi-
20 cidad a varias plantas cultivadas, tales, como por ejemplo,
rábano, melón, alubia, tomate, fresa, mandarina, pera, man-
zana, uva, crisantemo y tabaco.

El compuesto de la fórmula general (I) se prepara
haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula,



en que X y n son como se ha definido arriba, o una sal del
mismo, con un compuesto de la fórmula,

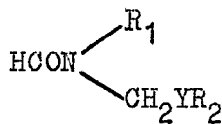
30

389¹61

12 MAR 1971

- 2.-

1



5

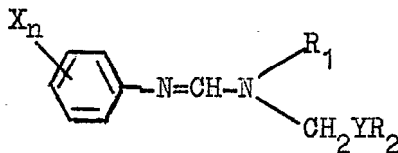
en que R₁ y R₂ e Y son como se ha definido arriba, y con un agente halogenante.

10

En efecto, este invento se refiere a un procedimiento para la obtención de una composición insecticida y mitocidamente activa, útil para agricultura y horticultura, que tiene baja toxicidad para animales de sangre caliente y que puede matar eficazmente insectos y mitas sin fitotoxicidad alguna para las plantas cultivadas.

15

La composición insecticida y mitocida del presente invento se compone, como ingrediente activo, de un compuesto de la fórmula general (I),



20

en que X es un átomo de halógeno, o un grupo alquilo, haloalquilo, alcoxi, nitro o alquilcarbamoiloxi; n es cero o un número entero de 1 a 3; R₁ es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, alquenilo, alquinilo, haloalquilo, alquiltioalquilo, alcoxialquilo, haloalcoxialquilo o haloalquiltioalquilo; R₂ es un grupo alquilo, alquenilo, alquinilo, alquiltioalquilo, alcoxialquilo o haloalquilo, e Y es un átomo de oxígeno o un átomo de azufre, y un soporte inerte para los mismos. En la fórmula general arriba citada todas las porciones alifáticas de los signos X, R₁ y R₂ puede contener preferentemente de uno a cuatro átomos de carbono.

30

389161

12 MAR 1971



- 3.-

1 Los compuestos de la fórmula general (I) son nuevos compuestos, que tienen excelentes actividades insecticidas y miticidas, que han sido sintetizados por primera vez por los solicitantes. Estos compuestos tienen baja toxicidad para animales de sangre caliente, tienen acciones particularmente fuertes para matar gorgojos perforadores del arroz y sus huevos, que son los más nocivos para el arroz y
5 mitas de arañas y sus huevos que son perjudiciales para frutas y verduras, y no dan ninguna fitotoxicidad a varias plantas cultivadas, tales como por ejemplo, rábanos, berenjena,
10 melón, alubia, tomate, fresa, mandarina, pera, manzana, uva, crisantemo y tabaco. Además son de elevada penetrabilidad en las plantas y por ello son utilizables, no sólo como polvos de contacto, sino también como productos químicos sistematizados insecticidas y miticidas en la forma de gránulos o
15 semejantes, que se aplican al terreno o al agua.

Es bien conocido que compuestos similares en estructura a los compuestos de la fórmula general (I) es decir
20 N,N-dimetil-N-(2-metil-4-cloro)fenil formamidina, son excelentes en sus actividades insecticidas, miticidas, nematocidas y herbicidas. No obstante a tales excelentes actividades, sin embargo, dichos compuestos conocidos muestran una toxicidad oral para ratones de alrededor de 160 mg/Kg y, por lo tanto, son marcadamente más elevados en toxicidad que los
25 presentes compuestos, es decir N-metil-tiometil-N'-(2-metil-4-cloro)fenil formamidina, que muestra una toxicidad oral para ratones de 1.080 mg/kg. Además, son susceptibles de dar fitotoxicidad a verduras alubias, patatas, etc. y por ello tienen considerables inconvenientes en el aspecto de seguridad.
30

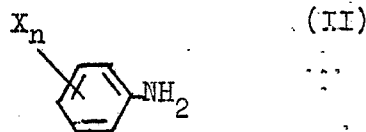
1
389061

12



- 4.-

1 De acuerdo con el presente invento, dichos nuevos
y valiosos compuestos de la fórmula general (I) se preparan
haciendo reaccionar un derivado de anilina o una sal de la
misma, teniendo la fórmula (II),



en que X y n son como se ha definido arriba, con un derivado
de formamida de la fórmula (III)



15 Los procedimientos concretos para la preparación
de los compuestos arriba mencionados, se deciden de acuerdo
con el orden de mezcla de los tres materiales de partida.
Entre éstos el procedimiento más general y conveniente com-
prende el mezclar simultáneamente y hacer reaccionar al mis-
mo tiempo los tres materiales de partida en un disolvente
inerte y, si fuera necesario, calentar la mezcla resultante
para completar la reacción. Alternativamente puede emplear-
se un procedimiento comprendiendo la operación de hacer reac-
cionar un derivado de anilina de la fórmula (II) o una sal
de la misma, con un agente halogenante, y después hacer reac-
cionar el producto de reacción resultante con un derivado de
formamida de la fórmula (III); un procedimiento comprendien-
do el hacer reaccionar una formamida de la fórmula (III) con
un agente halogenante y después hacer reaccionar el produc-
to de reacción resultante con un derivado de anilina de la
fórmula (II) o una sal de la misma; o un procedimiento com -

30

389161



-5.-

1 preñdiendo el hacer reaccionar dichos reactivos, bien sea
simultáneamente o en un orden opcional. De acuerdo con algu
no de los procedimientos arriba mencionados, pueden obtenerse
5 resultados satisfactorios. En vista de las propiedades de
los compuestos de partida, el producto de reacción, es de-
cir un compuesto de la fórmula general (I), se obtiene en
la forma de un correspondiente haluro de hidrógeno o sal se-
mejante. Sin embargo, cuando la sal es tratada con álcali,
es decir sosa cáustica, de acuerdo con un procedimiento or-
10 dinario, el compuesto puede obtenerse en una forma libre.

El derivado de formamida de la fórmula (III) pue-
de prepararse haciendo reaccionar, de acuerdo con un procedi-
miento ordinario, un derivado de N-metilol formamida con un
15 alcohol o un tiol (se hace referencia a Chemical Abstracts,
Vol, 43, página 569, 1949). Además, el arriba mencionado
agente halogenante incluye, por ejemplo, oxihaluros de fós-
foro, trihaluros de fósforo, pentahaluros de fósforo, tionil
haluros, fosgeno, tiofosgeno, oxalil cloruro, alquildicloro-
20 fosfinas, hidroxialquil diclorofosfanatos y cloruro de sul-
furilo.

Los procedimientos para síntesis de los nuevos com-
puestos, usados en el presente invento, están ilustrados más
abajo con referencia a ejemplos, pero huelga decir que los
25 ejemplos no limitan el alcance del invento.

Ejemplo 1.

Una mezcla comprendiendo 14,2 g. (0,10 moles) de
2-metil-4-cloro-anilina, 11,9 g. (0,10 moles) de N-metil-N-
metiltiometil formamida (punto de ebullición 108 - 100,5°C/
30

389¹61



- 6.-

1 15 mmHg), 15,4 g. (0,10 moles) de oxiclорuro de fósforo y
200 ml. de benceno, se cargaron en un matraz de fondo redon-
do. La mezcla fué calentada gradualmente, se hizo refluir
durante 60 minutos. Durante el reflujo, se observó la gene-
5 ración de gas de ácido clorhídrico, pero al completarse la
reacción, cesó sustancialmente la generación de gas. Después
de enfriar, el líquido de reacción se cargó con 100 ml. de
agua y después se hizo alcalino por adición de solución al
10 20% de sosa cáustica. Subsiguientemente, la capa de benceno
fué recuperada, lavada con agua y secada con sulfato sódico
anhidro, y después el disolvente fué separado por destilación
a presión reducida para obtener 23,7 g. (97% de la cantidad
teórica) de N-metil-N-metiltiometil-N'-(2-metil-4-cloro) fe-
nil formamidina en la forma de un líquido castaño pálido,
15 punto de ebullición 153 - 155°C./1,0 mmHg.

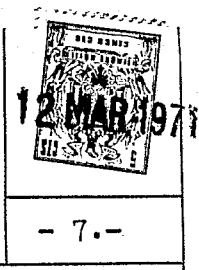
Ejemplo 2.-

Una mezcla comprendiendo 17,8 g. (0,10 moles) de
2-metil-4-cloroanilina hidrocлoruro, 11,9 g. (0,10 moles) de
20 N-metil-N-metil-N-metiltiometil formamida, 15,4 g. (0,10 mo-
les) de oxiclорuro de fósforo y 200 ml. de benceno se cargó
en un matraz de fondo redondo. La mezcla fué calentada y
hecha refluir durante 60 minutos. Subsiguientemente el líqui-
do de reacción fué tratado de la misma manera que en el Ejem-
25 plo 1 para obtener 23,8 g. (98% de la cantidad teórica) de
N-metil-N-metiltiometil-N'-(2-metil-4-cloro)fenil formamidina,
punto de ebullición 153 - 155°C./1,0 mmHg.

Ejemplo 3.

Una mezcla comprendiendo 14,2 g. (0,10 moles) de
30

1
389 61



1
5
10
15
20
25
30

2-metil-4-cloroanilina, 13,3 g (0,10 moles) de N-metil-N-etiltiometil formamida (punto de ebullición 121 - 122°C./ 15 mmHg) y 120 ml. de tolueno se cargó en un matraz de fondo redondo. Esta mezcla se dejó gotear agitando una mezcla comprendiendo 8,3 g. (0,06 moles) de tricloruro de fósforo y 30 ml. de tolueno. Después del goteo, el líquido de reacción fué calentado y refluído durante 30 minutos. Después de ello el líquido de reacción fué enfriado y después tratado de la misma manera que en el Ejemplo 1 para obtener 21,4 g. (83% de la cantidad teórica) de N-metil-N-etiltiometil-N'-(2-metil-4-cloro) fenil formamidina en la forma de un líquido castaño amarillento, con punto de ebullición de 147 - 148, 5°C./0,2 mmHg.

Ejemplo 4.

Una mezcla comprendiendo 13,3 g. (0,10 moles) de N-metil-N-etiltiometil formamida y 150 ml. de benceno fué cargada en un matraz de fondo redondo. Dentro de esta mezcla se dejó caer a temperatura ambiente en un periodo de 10 minutos 15,4 g. (0,10 moles) de oxiclorigenio de fósforo. Después de la caída, el líquido de reacción fué calentado a 40°C. en un baño de agua y se agitó durante 30 minutos. Después de enfriar el líquido de reacción a temperatura ambiente, una mezcla comprendiendo 14,2 g. (0,10 moles) de 2-metil-4-cloroanilina y 50 ml. de benceno se dejó caer en el líquido de reacción. Después de ello, el líquido de reacción se dejó refluir durante 60 minutos y después se enfrió. Subsiguientemente, el líquido de reacción fué tratado de la misma mane

1
389061



- 8.-

1 ra que en el ejemplo 1, para obtener 25,2 g. (98% de la cantidad teórica) de N-metil-N-etil-tiometil-N'-(2-metil-4-cloro) fenil formamidina en la forma de un líquido castaño pálido, punto de ebullición 147 - 148°C./0,2 mmHg.

5 Ejemplo 5

Una mezcla comprendiendo 14,2 g. (0,10 moles) de 2-metil-4-cloroanilina y 150 ml. de cloroformo se cargó en un matraz de fondo redondo. Dentro de esta mezcla se dejó gotear 17,0 g. (0,11 moles) de oxiclорuro de fósforo. Después de agitar el líquido de reacción a temperatura ambiente durante 20 minutos, se dejaron gotear 11,7 g. (0,10 moles) de N-metil-N-etoximetil formamida (punto de ebullición 110 - 112°C/18 mmHg) en el líquido de reacción. Después de esto, el líquido de reacción se calentó y se hizo refluir durante 60 minutos. Después de completada la reacción, el líquido de reacción fué enfriado, cargado con 200 ml. de agua con agitación y después se hizo alcalino por adición de solución de sosa cáustica al 20%. Subsiguientemente se recuperó la capa de cloroformo, se lavó con agua y secó con sulfato sódico anhidro, y después el disolvente fué separado por destilación a presión reducida para obtener 19,4 g. (81% de la cantidad teórica) de N-metil-N-etoximetil-N'-(metil-4-cloro) fenil formamidina en la forma de un líquido castaño, punto de ebullición 122 - 123°C./0,25 mmHg.

25 Ejemplo 6

Una mezcla comprendiendo 16,2 g. (0,10 moles) de 2,4-dicloroanilina, 11,9 g. (0,10 moles) de N-metil-N-etil-tiometil formamida y 150 ml. de benceno se cargó en un matraz

30

389161

12 MAR 1971

- 9. -

1 de fondo redondo. Dentro de la mezcla se dejó gotear una
mezcla comprendiendo 11,9 g. (0,10 moles) de cloruro de tío-
nilo y 50 ml. de benceno. Después del goteo, el líquido de
5 reacción se calentó e hizo refluir durante 30 minutos. Des-
pués de enfriar, el líquido de reacción fué tratado de la
misma manera que en el Ejemplo 1 para obtener 20,3 g. (77%
de la cantidad teórica) de N-metil-N-metiltiometil-N'-(2,4-
dicloro)fenil formamidina, punto de ebullición 157 - 158°C/
10 0,7 mmHg.

Ejemplo 7

Una mezcla comprendiendo 19,9 g. (0,10 moles) de
2,4-dicloroanilina hidrocioruro, 11,9 g. (0,10 moles) de N-
metil-N-metiltiometil formamida, 10,4 g. (0,05 moles) de
15 pentacloruro de fósforo y 200 ml. de benceno se cargó en un
matraz de fondo redondo. La mezcla se calentó gradualmente
y se hizo refluir durante 60 minutos. Después de enfriar, el
líquido de reacción fué tratado de la misma manera que en el
Ejemplo 1, para obtener 22,9 g. (87% de la cantidad teórica)
20 de N-metil-N-metiltiometil-N'-(2,4-dicloro) fenil formamidi-
na en la forma de un líquido castaño pálido, punto de ebulli-
ción 157 - 158°C./0,7 mmHg.

Ejemplo 8

Una mezcla comprendiendo 12,8 g. (0,10 moles) de
25 p-cloroanilina 13,1 g. (0,11 moles) de N-metil-n-N-metil-
tiometil formamida y 100 ml. de tolueno se cargó en un matraz
de fondo redondo. Dentro de esta mezcla se introdujo con
refrigeración a 0°C., 10,9 g. (0,11 moles) de fosgeno. Des-
pués de agitar a 0°C. durante 20 minutos, el líquido de reac-

30

1
389061

12 MAR 1971



- 10.-

1
ción fué calentado gradualmente y hecho refluir durante 90
minutos. Subsiguientemente, el líquido de reacción fué en-
friado y después tratado de la misma manera que en el Ejem-
plo 1 para obtener 19,0 g. (83% de la cantidad teórica) de
5 N-metil-N-metiltiometil-N'-(p-clorofenil) formamidina en la
forma de un líquido castaño, punto de ebullición 146 - 148°C
/1,1 mmHg.

Ejemplo 9

10 Una mezcla comprendiendo 14,2 g. (0,10 moles) de
2-metil-4-cloroanilina, 14,7 g. (0,10 moles) de N-metil-N-
n-propiltiometil formamida (punto de ebullición 130 - 131°C
/15 mmHg.) y 150 ml. de benceno se cargaron en un matraz
de fondo redondo. Dentro de la mezcla se dejó gotear una
15 solución de 28,7 g. (0,10 moles) de oxiclорuro de fósforo
en 50 ml de benceno. Después del goteo, el líquido de reac-
ción fué calentado y hecho refluir durante 30 minutos.
Subsiguientemente, el líquido de reacción fué enfriado y des-
pués tratado de la misma manera que en el Ejemplo 1 para ob-
20 tener 25,1 g. (93% de la cantidad teórica) de N-metil-N-n-
propiltiometil-N'-(2-metil-4-cloro) fenil formamidina en la
forma de un líquido castaño pálido; punto de ebullición
161 - 162°C./0,25 mmHg.

25 Ejemplos típicos de compuestos que pueden ser sin-
tetizados de acuerdo con los procedimientos expuestos en los
ejemplos arriba mencionados, se ilustran más abajo.

30

389101

12 MAR 1971

- 11. -

30	25	20	15	10	5	1
Compuesto Nº.	N o m b r e			Constante física		
1	N-metil-N-metiltiometil-N'-(2-metil-4-cloro) fenil formamida			Punto de eb. 153 - 154°C/ 1,0 mmHg		
2	N-metil-N-metoximetil-N'-(2-metil-4-cloro) fenil formamida			Punto de eb. 127 - 128°C/ 0,70 mm Hg.		
3	N-metil-N-etiltiometil-N'-(2-metil-4-cloro) fenil formamida			Punto de eb. 147 - 148,5°C/ 0,20 mm Hg.		
4	N-metil-N-etoximetil-N'-(2-metil-4-cloro) fenil formamida			Punto de eb. 122 - 123°C/ 0,20 mm Hg.		
5	N-metil-N-aliloximetil-N'-(2-metil-4- cloro)fenil formamida			Punto de eb. 142 - 144°C/ 0,50 mm Hg.		
6	N-metil-N-propargiloximetil-N'-(2-metil- 4-cloro) fenil formamida			Punto de eb. 125 - 126°C/ 0,20 mm Hg.		
7	N-metil-N-cloroetoximetil-N'-(2-metil-4- cloro) fenil formamida			Punto de eb. 137 - 139°C/ 0,15 mm Hg.		
8	N-metil-N-2-metoxietiloximetil-N'-(2-metil- 4-cloro) fenil formamida			Punto de eb. 143 - 144°C/ 0,07 mm Hg.		
9	N-metil-N-2-metiltioetiltiometil-N'-(2-metil- 4-cloro) fenil formamida			Punto de eb. 153 - 155°C/ 0,05 mm Hg.		
10	N-n-Propil-N-metiltiometil-N'-(2-metil-4- cloro) fenil formamida			Punto de eb. 161 - 162°C/ 0,25 mm Hg.		

30

25

20

15

10

5

1

Compuesto N ^o .	N o m b r e	Constante física
11	N-butil-N-metilgliometil-N'-(2-metil-4-cloro) fenil formamidina	Punto eb. 150 - 152°C./ 0,08 mmHg.
12	N,N-dimetilgliometil-N'-(2-metil-4-cloro) fenil formamidina	Punto eb. 71 - 73°C./
13	N,N-dietoximetil-N'-(2-metil-4-cloro) fenil formamidina	Punto eb. 142 - 144°C./ 0,15 mmHg.
14	N-alil-N-etoximetil-N'-(2-metil-4-cloro) fenil formamidina	Punto eb. 143 - 144°C./ 0,20 mmHg.
15	N-brometil-N-metilgliometil-N'-(2-metil-4-cloro) fenil formamidina	Punto de eb. 157 - 159°C./ 0,04 mmHg.
16	N-etilgliometil-N'-(2-metil-4-cloro) fenil formamidina	Punto eb. 81 - 83°C./
17	N-etilgliometil-N'-(2-metil-4-cloro) fenil formamidina	Punto eb. 57 - 58°C
18	N-n-propiloximetil-N'-(2-metil-4-cloro) fenil formamidina	Punto eb. 128 - 129°C./ 0,15 mmHg.

389161

12



- 12. -

389 1 61



1
5
10
15
20
25
30

Compuesto Nº.	N o m b r e	Constante física
19	N-t-butiltiometil-N'-(2-metil-4-cloro) fenil formamida	Punto eb. 142 - 142°C/ 0,25 mmHg.
20	N-metil-N-metiltiometil-N'-(2-metil-4-cloro) fenil formamida hidrocloreto	Punto eb. 198 - 200°C./ (dec.)
21	N-metil-N-etoximetil-N'-(2-metil-4-cloro) fenil formamida hidrocloreto	Punto eb. 144 - 146°C./
22	N-etiltiometil-N'-(2-metil-4-cloro) fenil formamida hidrocloreto	Punto eb. 110 - 112°C
23	N,N-dimetiltiometil-N'-(2-metil-4-cloro) fenil formamida hidrocloreto	Punto eb. 190 - 192°C. (dec.)
24	N-metil-N-etoximetil-N'-fenil-formamida	Punto eb. 112 - 115°C./ 0,15 mmHg.
25	N-metil-N-metiltiometil-N'-2-metil-fenilformamida hidrocloreto	Punto eb. 165 - 167°C.
26	N-metil-N-metiltiometil-N'-4-cloro-fenilformamida	Punto eb. 146 - 148°C./ 1,10 mmHg.
27	N-metil-N-metiltiometil-N'-3-metil-carbamilo xifenilformamida	Punto eb. 92 - 93°C.
28	N-metil-N-etoximetil-N'-2,4-diclorofenilformamida hidrocloreto	Punto eb. 175 - 178°C (dec.)

389 61

12



- 14. -

Compuesto Nº	N o m b r e	Constante física
29	N-w -bromoetil-N-metiltiometil-N'-2,4-diclorofenilformamida	Punto eb. 142 - 145°C/ 0,08 mmHg.
30	N-metil-N-metiltiometil-N'-2,4-diclorofenilformamida	Punto eb. 157 - 158°C/ 0,07 mmHg.
31	N-metil-N-metiltiometil-N'-2,4-diclorofenilformamida hidrocloreto	Punto eb. 167 - 169°C/
32	N,N-di(etoximetil)-N'-2,4-diclorofenilformamida	Punto eb. 145 - 147°C/ 0,10 mmHg.
33	N-metil-N-metiltiometil-N-3,4-diclorofenilformamida	Punto eb. 135 - 136°C/ 0,20 mmHg.
34	N-metil-N-metiltiometil-N'-2-metil-4-nitrofenilformamida	Punto eb. 59 - 61°C.
35	N-alil-N-metoximetil-N'-2-metil-4-bromofenilformamida	Punto eb. 152 - 154°C/ 0,20 mmHg.
36	N-metil-N-metiltiometil-N'-2-metil-4-bromofenilformamida hidrocloreto	Punto eb. 201 - 203°C (dec.)
37	N-metil-N-(metiltiometil)metil-N'-2-metil-4-bromofenilformamida	Punto eb. 158 - 161°C/ 0,05 mmHg.

389161

12



30 25 20 15 10 5 1

Compuesto N ^o .	N o m b r e	Constante física
38	N,N-di-(metiltiometil)-N'-2-metil-4-bromofenilformamida	Punto eb. 153 - 155°C/ 0,08 mmHg.
39	N-metil-N-metiltiometil-N'-2-metoxi-4-clorofenilformamida	Punto eb. 140-142°C/ 0,20 mmHg.
40	N-metil-N-aliloximetil-N'-2-metoxi-4-clorofenilformamida	Punto eb. 145 - 147°C/ 0,15 mmHg.
41	N-metil-N-metiltiometil-N'-2,4-dicloro-6-metilfenilformamida hidrocloruro	Punto eb. 208 - 211°C/ (dec.)
42	N-metil-N-(W -cloroetiloxi) metil-N'-2,4-dicloro-6-metil fenilformamida	Punto eb. 151 - 152°C/ 0,06 mmHg.
43	N-metiltiometil-N-4,5,6-tricloro-fenilformamida	Punto eb. 95 - 96°C.
44	N-metil-N-metiltiometil-N'-2,4,6-triclorofenilformamida hidrocloruro	Punto eb. 214°C (dec.)
45	N-metil-N-metiltiometil-N'-4-trifluor-metilfenilformamida	Punto eb. 128 - 130°C/ 0,25 mmHg.

389¹61



- 16.-

1 Al usar los compuestos arriba mencionados como
productos químicos insecticidas y miticidas en aplicaciones
agrícolas y hortícolas, pueden formularse no sólo en polvos
5 y composiciones semejantes para ser aplicadas directamente
a las hojas y a los tallos de plantas, sino también en grá-
nulos y composiciones semejantes, aplicables al agua o al
suelo, puesto que tienen elevada penetrabilidad en las plan-
tas. Además, pueden usarse en mezcla con otros insecticidas,
10 fungicidas, herbicidas, reguladores de crecimiento de plan-
tas, etc. y pueden formularse en cualesquiera de las formas
ordinariamente adoptadas, según exija la ocasión.

Los nuevos compuestos del presente invento se for-
mulan en composiciones insecticidas y miticidas de acuerdo
15 con los procedimientos expuestos en los siguientes ejemplos:

Ejemplo 10 Polvo humectable:

30 partes de peso de N-metil-N-metiltiometil-N'-
(2,4-di-cloro) fenil formamidina hidrocioruro, 4 partes de
20 peso de lignin-sulfonato de calcio, 3 partes de peso de po-
lioxietileno nonilfenil-éter y 63 partes de peso de arcilla
se pulverizan y mezclan para obtener un polvo humectable,
conteniendo 30% de dicho compuesto de ingrediente activo.
Este polvo humectable es ordinariamente diluido con 500 a
25 2.000 veces el peso del mismo de agua, y la dilución resul-
tante se aplica en una proporción de alrededor de 100 litros
por 10 áreas de campo de cultivo de cosecha.

Ejemplo 11. Concentrado emulsionable:

30 partes de peso de N-metil-N-metiltiometil-N'-
30 (p-cloro) fenil formamidina, 60 partes de peso de ciclohexa

389161

12 MAR 1971

- 17.-

1 nona y 10 partes de peso de Sorpol 700 (un emulsionador pro-
ducido por Toho Chemical Co. Ltd.) se mezclan para obtener
un concentrado emulsionable conteniendo 30% de dicho compues-
to de ingrediente activo. Este concentrado emulsionable se
5 diluye ordinariamente con 500 a 2.000 veces del peso del
mismo de agua, y la dilución resultante se aplica en una
proporción de alrededor de 100 litros por 10 áreas de un cam-
po de cultivo de cosecha.

Ejemplo 12 Polvo:

10 3 partes de peso de N-metil-N-metilmetil-N'-
(2-metil-4-bromo) fenil formamidina, 1 parte de peso de car-
bono blanco y 96 partes de peso de arcilla se pulverizan y
mezclan conjuntamente para obtener un polvo conteniendo 3%
de dicho compuesto de ingrediente activo. Este polvo se apli-
15 ca ordinariamente tal como está en una proporción de alrede-
dor de 3 kg. por 10 áreas de campo de cultivo de cosecha.

Ejemplo 13 Gránulos:

20 5 partes de peso de N-metil-N-amiloximetil-N'-
(2-metoxi-4-cloro) fenil formamidina, 1 parte de peso de do-
decilbencenosulfonato de sodio, 40 partes de peso de bento-
nita y 54 partes de peso de arcilla se amasan con agua, y
la mezcla amasada se granula y seca por uso de un medio se-
cador fluidizado, para obtener un gránulo conteniendo 5% de
25 dicho compuesto de ingrediente activo. Este gránulo se apli-
ca ordinariamente tal como es, en una proporción de alrede-
dor de 3 kg. por 10 áreas de campo de cultivo de cosecha.

Los efectos de las presentes composiciones insecti-
cidas y miticidas se explicarán más abajo con referencia

30

389¹61

12



- 18.-

1 a ejemplos de ensayos.

Ejemplo de ensayo 1. Ensayo para controlar gorgojos perforadores de tallos de arroz por aplicación foliar:

5 Sobre las hojas de plántones de arroz en tiestos, desde dos semanas a partir de su trasplante, individualmente se colocó un puñado de huevos de gorgojos perforadores de arroz (*Chilo suppressalis* Walker) inmediatamente antes de emergencia. 4 días después de la emergencia de los insectos, 10 los plántones fueron pulverizados usando un compresor con 100 litros por 10 áreas de cada uno de 500 p.p.m de diluciones acuosas de los presentes productos químicos y de los productos químicos de control conocidos O,O-dimetil-O-3-metil-4-nitrofenil tiofosfato y N,N-dimetil-N'-2-metil-4-clorofenil formamida, en la forma de polvos humectables. Al quinto 15 día después de la pulverización, los tallos de los plántones de arroz fueron partidos para calcular la proporción de insectos muertos. Como resultado, los efectos insecticidas de los presentes productos químicos fueron comparables o más 20 excelentes que los productos químicos conocidos de control.

Ejemplo de Ensayo 2: Ensayo para controlar larvas del gorgojo perforador de tallos de arroz por aplicación sumergida.

25 En cada uno de 1/50.000 tiestos de Wagner se trasplantaron 4 a 5 plántones acuáticos de arroz y, 2 semanas después del trasplante se colocó sobre las hojas de los plántones un puñado de huevos de gorgojos perforadores de tallos de arroz, inmediatamente antes de la emergencia. 4 días después de emergencia de los insectos, 3 kg, por 10 áreas de 30

389 1 61

12



- 19.-

1

cada uno de los productos químicos presentes y del producto químico conocido de control hexaclorociclohexano y N, N-dimetil-N'-2-metil-4-clorofenil formamidina se aplicaron a la superficie del agua del campo plantado de arroz en cada ties

5

to. Al quinto día después de la aplicación los tallos de los plántones de arroz se rompieron para calcular la proporción de insectos muertos. Como resultado, los efectos insecticidas de los productos químicos según el invento, fueron mucho más elevados que aquellos del hexaclorociclohexano de control y fueron comparables o más excelentes que aquellos de la clorofenil formamidina de control.

10

15

Ejemplo de ensayo 3.- Ensayo para controlar mitas de arañas, parásitas de las hojas de plantas de alubias de riñón.

20

Cuando habían salido las hojas de plántones de alubias de riñón, se colocaron como parásitos en las hojas 20 ejemplares adultos por hoja de mitas de araña (*Tetranychus urticae*). Después de esto, las hojas de alubias de riñón parasitizadas con las mitas, en cada caso se sumergieron en una de las diluciones acuosas mostradas en la Tabla 1 de compuestos de ensayo en la forma de polvos humectables y, 24 horas después de ello, se calculó la proporción de mitas muertas. Otros 7 días después de ello, se observó la variación de las hojas de las alubias de riñón para evaluar el

25

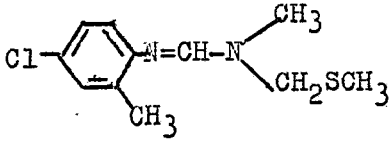
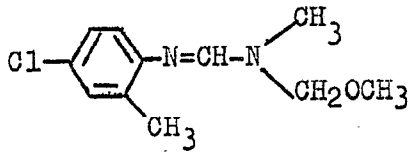
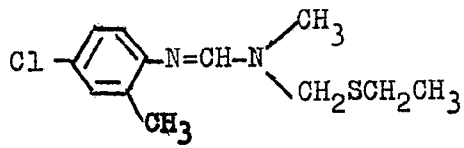
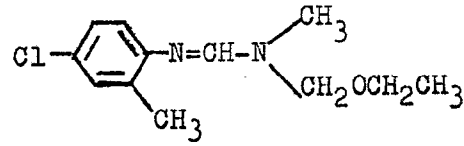
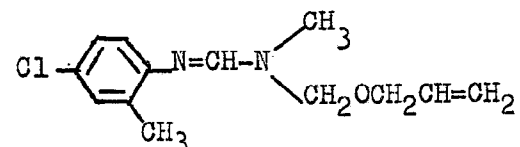
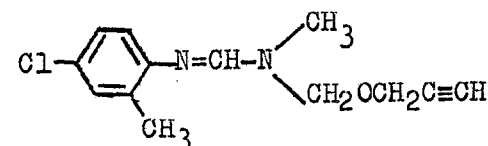
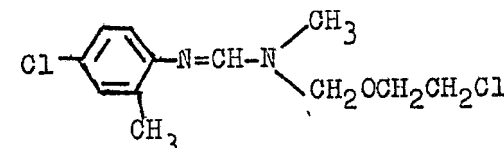
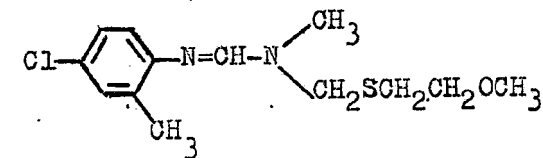
30

grado de fitotoxicidad de acuerdo con aquellas normas de evaluación que se mostrarán más abajo. El ensayo se efectuó en un campo dividido en áreas, teniendo 2 parcelas por área.

389161

12 MAR 1971

- 21. -

1	Compuesto Nº.	Estructura del compuesto	Concen- tración (ppm)	Propor- ción de fitoto- mitas muertas %	Grado de xicidad.
5	1		250	100	-
10	2		"	100	-
15	3		"	95.0	-
20	4		"	100	-
25	5		"	100	-
30	6		"	97.5	-
	7		"	82.5	-
	8		"	100	-

1
389061

12



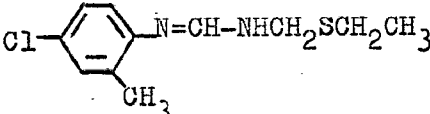
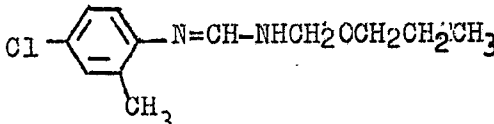
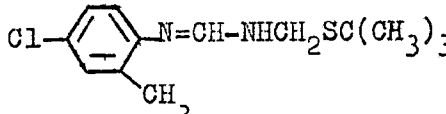
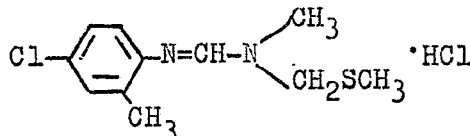
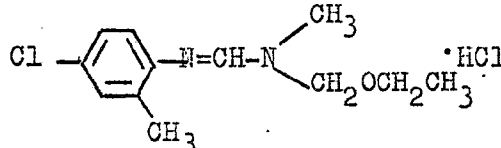
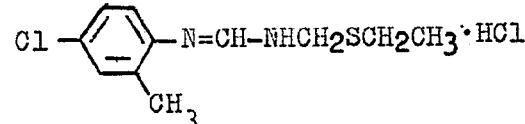
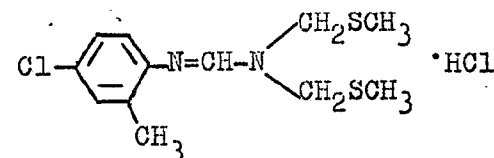
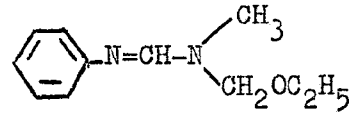
- 22.-

1	Compuesto		Concen-	Propor-
	Nº	Estructura del compuesto	tración	ción de Grado de
			(ppm)	muertas fitoto-
				xicidad.
				%
5	9		250	92.5
10	10		"	100
15	11		"	72.5
20	12		"	97.5
25	13		"	85.0
30	14		"	95.0
	15		"	70.0
	16		"	82.5

1
389061

12 MAR 1971

- 23.-

1	Compuesto		Concen- -tración (ppm)	Propor- -ción de mitas muertas %	Grado de fi- totoxicidad.
	Nº.	Estructura del compuesto			
5	17		250	90.0
	18		"	72.5
10	19		"	100	-
15	20		"	100	-
	21		"	100	-
20	22		"	80.0	-
25	23		"	92.5	-
30	24		500	72.5	-

389161



- 24. -

1	Compuesto		Propor-	Grado
Nº.	Estructura del compuesto	Concen- -tración. (ppm)	ción de -muertas %	de fi- -totoxi- -cidad.
5		•HCl 500	77.5	-
10		"	82.5	-
15		"	100	-
20		•HCl "	100	±
25		"	95.0	±
30		"	100	-
35		•HCl "	100	-
30		"	82.5	-

389161



- 25.-

1

5

10

15

20

25

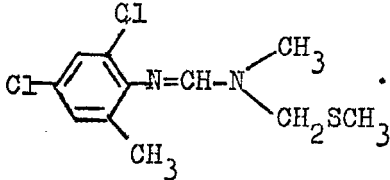
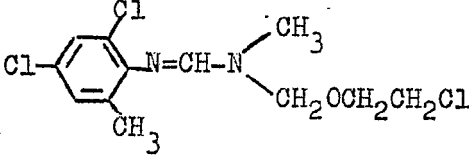
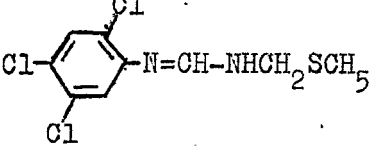
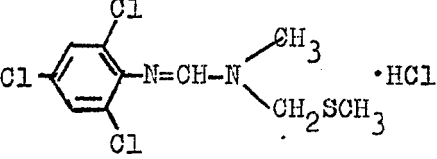
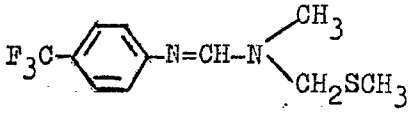
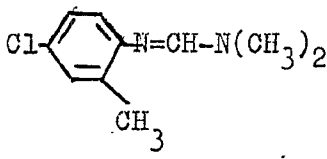
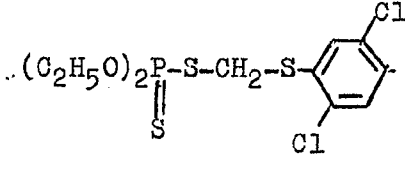
30

Compuesto	Concen- -tración (ppm.)	Propor- -ción de muertas %	Grado de fi- totoxi- -cidad.
Nº	Estructura del compuesto		
33		500	72.5 ±
34		"	95.0 ±
35		"	97.5 -
36		•HCl	" 100 -
37		"	92.5 -
38		"	97.5 -
39		"	92.5 -
40		"	95.0 -

389¹61



- 26.-

1	Compuesto	Concen- -tración (ppm)	Propor- -ción de -muertas %	Grado de fitoto- xicidad.
	Nº. Estructura del compuesto			
5	41 	500	97.5	-
	42 	"	82,5	-
10	43 		85.0	±
15	44 	"	95.0	±
	45 	"	100	-
20	Control Nº 1 	"	72.5	+++
25	Control Nº 2 	"	67.5	±
	- No tratado	-	0	0
30				

389161

12



1
5
10
15
20
25
30

Como resulta claro de los resultados arriba citados de los ensayos, los productos químicos según el invento tuvieron obviamente mayores efectos miticidas que los productos químicos de control N,N-dimetil-N'-2-metil-4-clorofenil formamidina y O,O-dietil-S-(2,5-dicloro)-feniltiometil ditiofosfato.

Ejemplo de ensayo 4. Fitotoxicidad sobre varios cultivos. Ensayo:

Las hojas de varios árboles frutales y verduras se rociaron con cada una de las diluciones acuosas mostradas en la Tabla 2 de los compuestos de ensayo en la forma de polvos humectables y, 10 días después del rociado, se observó la variación de las hojas para evaluar el grado de fitotoxicidad. Las normas de evaluación fueron las mismas que en el caso del Ejemplo de Ensayo 3.

Los resultados obtenidos fueron como los expuestos en la Tabla 2. Como resulta claro de la Tabla 2, el producto químico de control tiene elevada fitotoxicidad para las plantas, mientras que los productos químicos según el invento, aún cuando se usaron en mayores concentraciones, no mostraron ninguna o sólo mostraron pequeña fitotoxicidad, y por ello son ampliamente aplicables no sólo a los árboles frutales, sino también a las verduras, a las que el producto químico de control es difícilmente aplicable.

389061

12 MAR



30	Compuesto (ingredien- te activo)	Concen- tración (p.p.m.)	Rábano	Beren- -jena	Melón Alubia	Toma- Fresa -te.	Manda- Pera Man- -rina. zana	Uva Crisen- -temo	Tabaco
25	Nº. 1	{ 2,000 1,000 500	±	-	-	-	-	-	-
20	Nº. 2	1,000	±	-	-	-	-	-	+
15	Nº. 3	{ 2,000 1,000 500	±	-	-	-	-	-	+
10	Nº. 4	{ 2,000 1,000 500	±	-	-	-	-	-	+
5	Nº. 5	1,000	±	-	-	-	-	-	+
1	Nº. 6	1,000	-	-	-	-	-	-	-

389061



30	25	20	15	10	5	1					
Comuesto (ingredien- te activo)	Concen- -tración (p.p.m.)	Rábano -jena	Beren- -Melón	Alubia	Toma- -te.	Fresa	Manda- -rina	Pera Man- -zana	Uva	Crisan- -temo	Taba- -co.
Nº. 28	1,000	+	+	+	-	-	-	-	-	-	+
Nº. 29	1,000	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-
Nº. 30	2,000 1,000 500	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-
Nº. 31	1,000	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-
Nº. 32	1,000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Nº. 33	1,000	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-
Nº. 34	1,000	-	-	+	-	-	-	-	-	-	+
Nº. 35	1,000	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-
Nº. 36	2,000 1,000 500	-	-	+	-	-	-	-	-	-	+



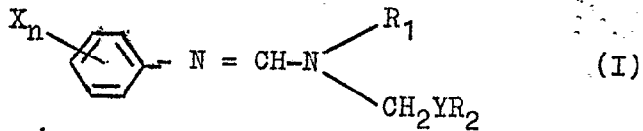
1

N O T A .
= = = = =

La presente patente de invención, consta de las siguientes reivindicaciones:

5

1.- Procedimiento para la obtención de N-metil-N-metiltiometil-N'-(2-metil-4-cloro)fenil formamida de la fórmula general

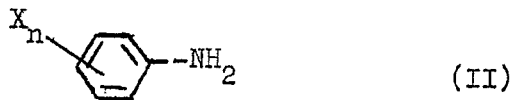


10

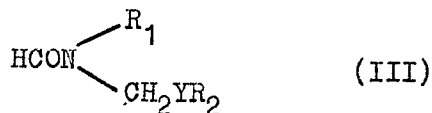
en que X es un átomo de halógeno, o un grupo alquilo, haloalquilo, alcoxi, nitro o alquilcarbamoiloxi; n es cero o un número entero de 1 a 3; R₁ es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, alquenoilo, alquinilo, haloalquilo, alquiltioalquilo, alcoxialquilo, haloalcoxialquilo o haloalquil-tioalquilo; R₂ es un grupo alquilo, alquenoilo, alquinilo, alquiltioalquilo, alcoxialquilo, o haloalquilo; e Y es un átomo de oxígeno o de azufre, caracterizado porque se hace reaccionar un derivado de anilina o una sal de la misma teniendo la fórmula

15

20



en que X y n son como se ha definido arriba, con un derivado de formamida de la fórmula



25

en que R₁, R₂ e Y son como se ha definido arriba, y con un agente halogenante.

30

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se mezclan simultáneamente y se hacen reaccionar los tres materiales de partida en un disolvente inerte

389¹61



- 35.-

1 y, en caso necesario, se calienta la mezcla resultante para
completar la reacción.

5 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2,
caracterizado porque se hace reaccionar un derivado de anili-
na de la fórmula (III) o una sal del mismo, con un agente halo-
genante y después se hace reaccionar el resultante producto
de reacción con un derivado de formamida de la fórmula (III).

10 4.- Procedimiento según las reivindicaciones prece-
dentes, caracterizado porque se hace reaccionar una formami-
da de la fórmula (III) con un agente halogenante, y después
se hace reaccionar el resultante producto de reacción con un
derivado de anilina de la fórmula (II) o una sal del mismo.

15 5.- Procedimiento según las reivindicaciones prece-
dentes, caracterizado porque se hacen reaccionar dichos reac-
tivos, bien sea simultáneamente, o en un orden opcional.

6.- Procedimiento para la obtención de N-metil-N-
metiltiometil-N'-(2-metil-4-cloro)fenil formamidina.

20 Según se describe y reivindica en la adjunta memo-
ria descriptiva, que consta de treinta y cinco hojas foliadas
y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid a 12 de Marzo de 1971.

CARLOS FOEBB
PPP.P.

Fdo.: Francisco del Pozo

30