



ESPAÑA

10 ES	11	NUMERO	449277
	21	FECHA DE PRESENTACION	
	22		26 JUN 1976

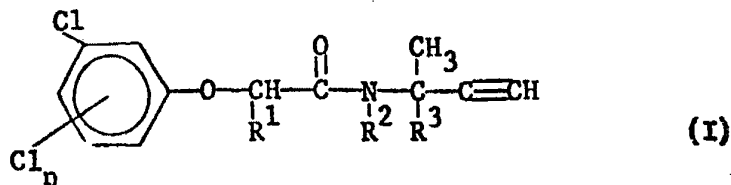
PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
591.727	26 de junio de 1.975	Norteamérica
591.730	30 de junio de 1.975	Norteamérica
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C	
64 TITULO DE LA INVENCION		
Procedimiento para preparar fenoxialquilamidas.		
71 SOLICITANTE (S)		
STAUFFER CHEMICAL COMPANY.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Westport, Connecticut 06880, EE.UU. de A.		
72 INVENTOR (ES)		
Don Robert Baker y Francis Harry Walker.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO.		

Ya se conocen diversas amidas sustituidas, particularmente amidas N-sustituidas y fenoxiamidas sustituidas, útiles como insecticidas, meticidas y herbicidas. En la patente USA No. 2.426.885 y en sus dos continuaciones-en-parte Nos. 2.484.295 y 2.484.296, se describen ciertas propiedades insecticidas de tales compuestos.

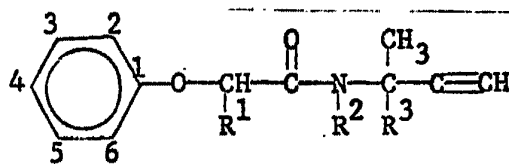
Las propiedades herbicidas de dichos compuestos se describen en las patentes USA Nos. 3.272.844, 3.439.018 y 3.564.607 así como en la patente belga No. 739.714.

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar cierta clase de fenoxialquilamidas sustituidas útiles como miticidas cuando se emplean en una cantidad miticidamente eficaz. Más particularmente, esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar fenoxialquilamidas de fórmula



en la que R¹ es metilo o etilo; R² y R³ son independientemente hidrógeno o metilo; y cuando R³ es hidrógeno, n es 1 ó 2; y cuando R³ es metilo, n es 2.

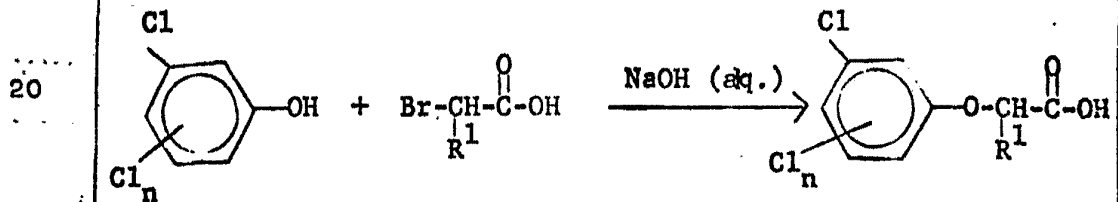
Los átomos de cloro cuyas posiciones en el anillo fenilo están sin designar en la fórmula (I) se designarán de aquí en adelante como "átomos de cloro flotantes". En los ejemplos citados a continuación y en las reivindicaciones adjuntas a ésta memoria, los átomos de cloro flotantes serán asignados a posiciones del anillo fenilo. Estas posiciones se identificarán de acuerdo con el siguiente sistema de numeración:



Por el término "cantidad micicidamente eficaz" se quiere dar a entender la cantidad de los compuestos micicidas aquí descritos que, cuando se aplican al habitat de ácaros, de cualquier forma convencional, destruirán o dañarán sustancialmente una parte significativa de la población de dicho habitat.

El procedimiento de la invención para preparar los compuestos de fórmula (I) se expresa por el siguiente esquema de reacción, en donde R¹, R², R³ y n se definen como anteriormente:

Reacción No. 1

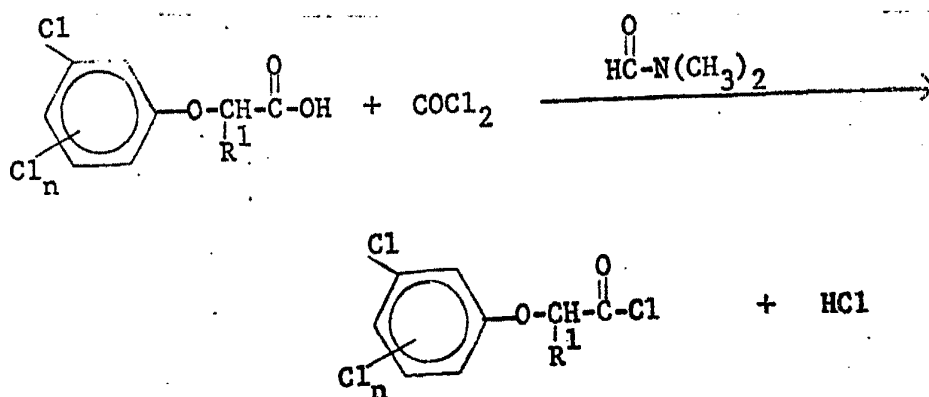


A una mezcla de una cantidad molar del fenol

y u ligero exceso molar del ácido, se añade un ligero exceso molar de hidróxido sódico acuoso al 50 %. El ácido producido se lava entonces con disolventes adecuados y se recupera de la fase orgánica.

5

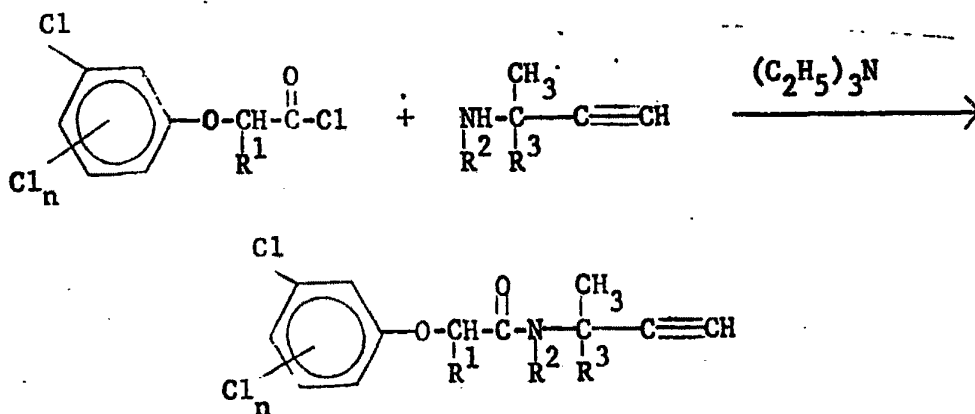
Reacción No. 2



19

Se introduce un ligero exceso molar de fosgeno en una cantidad molar del ácido en un disolvente adecuado, al cual se habia añadido una pequeña cantidad de dimetilformamida. El exceso de fosgeno y el ácido clorhídrico se separan entonces y el disolvente se evapora para dejar el cloruro de ácido.

Reacción No. 3



15

El cloruro de ácido se añade a una solución que contiene tanto la amina acetilénica como la trietilamina,

a 10-15°C. Después de lavados sucesivos, el producto se recupera de la fase orgánica.

Los siguientes ejemplos ilustran el procedimiento de la invención para preparar los compuestos de ambas fórmulas, ya citados.

EJEMPLO 1

N-dimetilpropinil-alfa-(2,3,5-triclorofenoxi)butilamida.

(Compuesto No. 3 de la siguiente Tabla I).

Se añaden 44 g (0,55 moles) de hidróxido sódico acuoso al 50 %, a una mezcla de 42,5 g (0,22 moles) de 2,3,5-triclorofenol y 43,4 g (0,26 moles) de ácido 2-bromobutírico, con rápida agitación, a una temperatura inicial de 15°C. La temperatura sube a 45°C en el curso de la adición y se mantiene entre 15 y 45°C con un baño de agua fría. Al término de la adición de hidróxido sódico, se retira el baño frío y la mezcla se calienta a 110°C durante 15 minutos. A continuación, se añaden a la mezcla de reacción 50 ml de agua, 53 ml de percloroetileno y 42 ml de ácido clorhídrico concentrado y la mezcla se calienta a 85°C, tras lo cual se separa en fases. La capa orgánica se enfría y el producto, ácido alfa-(2,3,5-triclorofenoxi)butírico, cristaliza. El ácido se separa por filtración para dar 43,1 g (rendimiento: 69,1 %) del ácido, p.f. 65-70°C.

Se añaden 0,2 ml de dimetilformamida a una lechada de 50,3 g (0,18 moles) de ácido alfa-(2,3,5-triclorofenoxi)butírico en 80 ml de tolueno. La lechada se calienta entonces a 60°C en un matraz de 500 ml acoplado con un tubo de entrada de gas, agitador, termómetro y un condensador de hielo

seco-alcohol isopropílico. A una velocidad moderada, se pasan por la mezcla 22 g (0,23 moles) de fosgeno. Se retira entonces el condensador de hielo seco y se sustituye por un condensador refrigerado con agua. El exceso de fosgeno y el ácido clorhídrico se separan mediante una purga de argón a través de la solución a 60°C. La solución se enfria luego y el disolvente se separa en vacío para dejar 43,4 g (rendimiento 80 %) de un aceite, cloruro de alfa-(2,3,5-triclorofenoxi)butirilo.

Se añaden gota a gota 8 g (0,03 moles) del cloruro de ácido a una mezcla de 2,9 g (0,035 moles) de dimetilpropargilamina y 3,6 g (0,035 moles) de trietilamina en 100 ml de diclorometano a 10-15°C. Para mantener la temperatura es necesario refrigerar en un baño de hielo. Después de la adición del cloruro de ácido, la mezcla se deja llegar a temperatura ambiente y el producto se aísla mediante lavado con, sucesivamente, porciones de 100 ml de agua, ácido clorhídrico diluido, solución de carbonato sódico al 5 % y agua. La fase orgánica se seca sobre sulfato de magnesio y el disolvente se retira en vacío para dejar 7,7 g (rendimiento: 73,6 %) de un aceite, p.f. 118-120°C, que se identifica, por espectroscopia infrarroja, como N-dimetilpropinil-alfa-(2,3,5-triclorofenoxi)-butiramida.

EJEMPLO 2

N-metil-N-isobutinil-alfa-(2,3,5-triclorofenoxi)butiramida.

(Compuesto No. 4 de la siguiente Tabla I).

Se prepara cloruro de alfa-(2,3,5-triclorofenoxi)butirilo de forma idéntica a la descrita en el ejemplo 1. Se añaden gota a gota 7 g (0,02 moles) del cloruro de ácido a una mezcla de 2,3 g (0,03 moles) de N-metil-2-amino-3-butino y 2,9 g (0,03 moles) de trietilamina en 100 ml de diclorometano,

a 10-15°C.

5 A partir de este momento, se sigue un procedimiento idéntico al del ejemplo 1, para producir 7,1 g (rendimiento 84,8 %) de N-metil-N-isobutiril-alfa-(2,3,5-triclorofenoxi)butiramida, p.f. 73-77°C, caracterizado por espectroscopia infrarroja.

10 De forma análoga a la indicada en los ejemplos anteriores, se pueden preparar otros compuestos, tales como aquellos incluidos en la siguiente Tabla, a partir de los materiales adecuados. Los compuestos de la Tabla son representativos de aquellos obtenidos por el procedimiento de esta invención. A los compuestos se han asignados números al objeto de su identificación en todo el resto de la memoria.

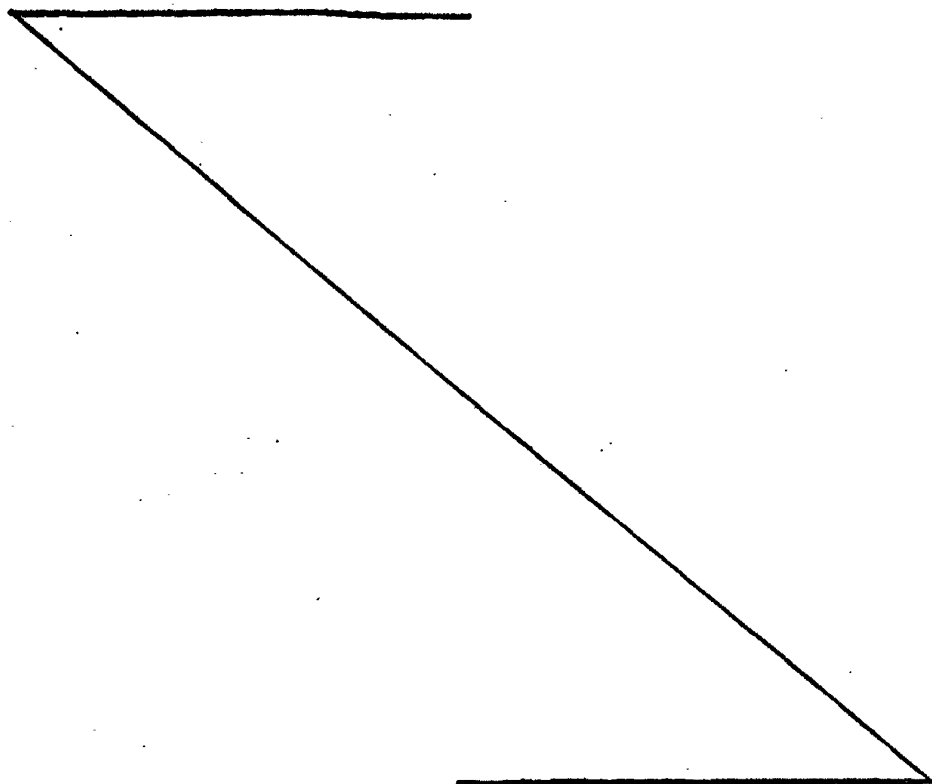
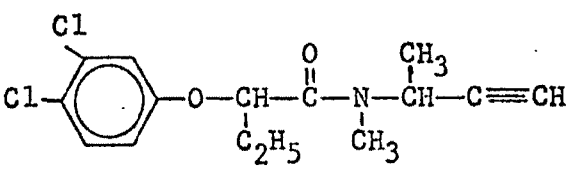
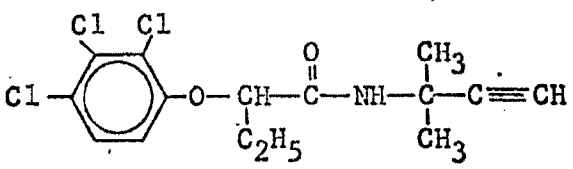
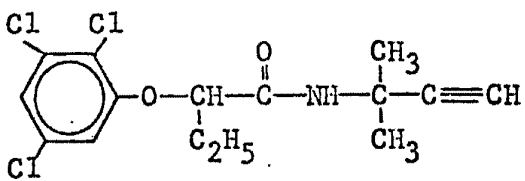
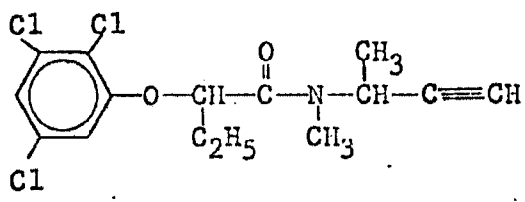
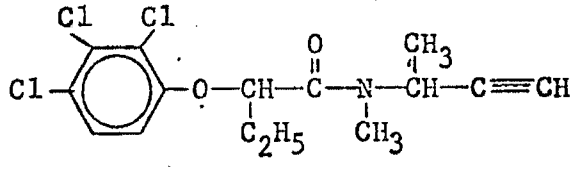
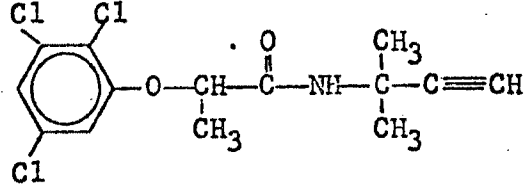
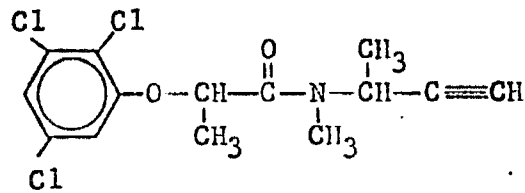


TABLA I

<u>Compuesto</u> <u>Número</u>	<u>COMPUESTO</u>	<u>P.f. °C.</u> <u>n_D^{30}</u>
1		1.5374
2		78-83°C
3		118-120°C
4		73-77°C
5		88-98°C
6		121-123°C
7		1,5486

5

10

La actividad miticida de cada uno de los compuestos anteriores sobre los ácaros de dos manchas [Tetranychus urticae (Koch)] se evalúa como sigue:

Plantas de judías pintas (Phaseolus sp.), aproximadamente con una altura de 10 cm, se transplantan a tierra de arcilla roja arenosa en tiestos de arcilla de 75 mm y se infestan totalmente con ácaros de dos manchas de diversas edades y sexos. Transcurridas 24 horas, las plantas infestadas se irradian y se sumergen durante 2-3 segundos en soluciones 50-50 de acetona-agua de los productos químicos del ensayo. Las plantas tratadas se mantienen en el invernadero y 7 días más tarde se determina la mortalidad de los ácaros adultos y de las niñas procedentes de huevos que se encontraban en las plantas en el momento del tratamiento. Las concentraciones del ensayo oscilan desde 0,08 % aproximadamente hacia aquella concentración en la cual se presenta una mortalidad del 50 %.

A continuación se ofrece una Tabla de los resultados del procedimiento de ensayo anterior, indicando la concentración eficaz a la cual se consigue una mortalidad del 50 %.

TABLA II

Concentraciones eficaces sobre ácaros de dos manchas

[Tetranychus urticae (Koch)]

<u>Compuesto Número</u>	<u>PE (%)</u>	<u>Huevos (%)</u>
25 1	0,03	>0,05
2	0,03	>0,05
3	0,001	0,008
4	0,005	0,03
5	0,08	0,05
30 6	0,005	0,008
7	0,05	>0,05

PE = Post-embriónico

> = Superior a

Ni los compuestos ni las Tablas anteriores, intentan limitar de modo alguno la presente invención.

Los compuestos de ésta invención se aplican generalmente en una forma adecuada. Por ejemplo, los compuestos se pueden encontrar en composiciones miticidas en forma de emulsiones, suspensiones, soluciones, polvos y pulverizaciones de aerosol. Además de los compuestos activos, dichas composiciones contienen generalmente los adyuvantes que se utilizan normalmente en los preparados miticidas. Una de tales composiciones puede contener o bien un solo compuesto miticidamente activo o bien una combinación de compuestos miticidamente activos. Las composiciones miticidas pueden contener, como adyuvantes, disolventes orgánicos tales como aceite de sésamo, xileno o petróleo pesado; agua; agentes emulsionantes; agentes de superficie activa; talco, pirofilita; diatomeas; yeso; arcillas o propulsores tal como diclorodifluormetano; o una combinación de los anteriores. Si se desea, sin embargo, los compuestos activos se pueden aplicar directamente a alimentos, semillas u otras materias de las cuales se alimentan las plagas. Cuando se aplican de dicha forma, será ventajoso utilizar un compuesto que no sea volátil. En relación con la actividad de los compuestos miticidas obtenidos en esta invención, se debe entender que los compuestos no necesitan ser activos como tales. La finalidad de esta invención será totalmente satisfecha por un compuesto que se convierta en

activo mediante una influencia exterior tal como luz, o mediante cierta acción física que inducirá el compuesto cuando sea ingerido en el cuerpo de la plaga en cuestión.

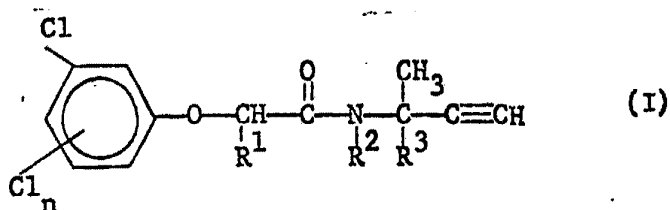
5 La forma exacta en la cual los compuestos miticidas de esta invención deben ser utilizados en cualquier caso particular, será fácilmente evidente para cualquier persona experta en la técnica. La concentración del compuesto activo miticida en una composición típica, puede variar dentro de amplios límites. Normalmente, el miticida comprenderá hasta aproximadamente 15 % en peso de la composición. La gama preferida de concentración del miticida será de 0,1 a 1 % en peso aproximadamente.

10 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

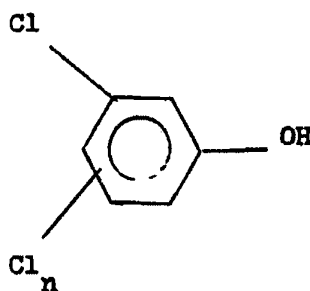
15

REIVINDICACIONES

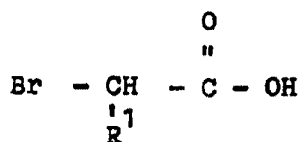
1.- Procedimiento para preparar fenoxialquilamidas, de fórmulas:



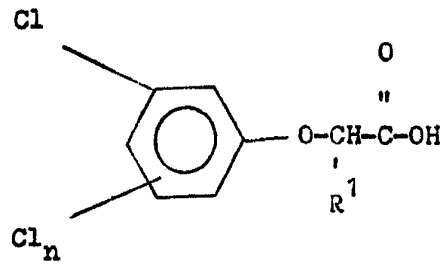
5 en la que R¹ es metilo o etilo; R¹ y R³ son independientemente hidrógeno o metilo; y cuando R³ es hidrógeno, n es 1 ó 2; y cuando R³ es metilo, n es 2; caracterizado porque comprende las etapas de (a) hacer reaccionar un fenol de fórmula:



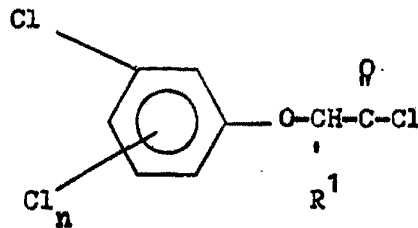
10 en la que n se define como anteriormente, con un ácido de fórmula:



en la que R¹ se define como anteriormente, en presencia de hidróxido sódico, para formar un ácido de fórmula:



5 en la que R¹ y n se definen como anteriormente; (c) hacer reaccionar el producto de la etapa (a) con fosgeno, en presencia de dimetilformamida, para formar un cloruro de ácido de fórmula:



en la que R¹ y n se definen como anteriormente; y (c) hacer reaccionar el producto de la etapa (b) con una amina acetílica de fórmula:

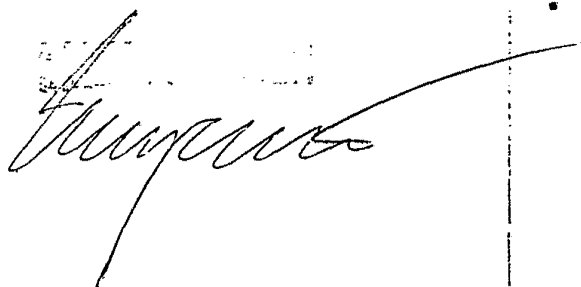


en la que R² y R³ se definen como anteriormente, en presencia de trietilamina.

15 2.- Procedimiento para preparar fenoxialquilamidas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a
máquina por una sola cara.

Madrid, 14 NOV 1976
STAUFFER CHEMICAL COMPANY.

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'Stauffer', written in a cursive style. The signature is positioned to the right of the typed text and extends across the right side of the page.