(19) INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
PORTUGAL

(11) *Número de Publicação:* **PT 94424 B**

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)
C07C271/16 A A01N047/12 B

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) *Data de depósito:* 1990.06.19

(30) *Prioridade:* 1989.06.21 CH 2311/89

(43) *Data de publicação do pedido:*
1991.02.08

(45) *Data e BPI da concessão:*
11/96 1996.11.21

(73) *Titular(es):*
CIBA-GEIGY AG.
KLYBECKSTRASSE 141 4002 BALE CH

(72) *Inventor(es):*
FRIEDRICH KARRER CH

(74) *Mandatário(s):*
JORGE BARBOSA PEREIRA DA CRUZ
RUA DE VÍTOR CORDON 10-A 3/AND. 1200 LISBOA
PT

(54) *Epígrafe:* PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE 2-¢4-(3-CLOROFENOXI)-FENOXI!ETILCARBAMATODE ETILO ÚTIL EM COMPOSIÇOES PESTICIDAS

(57) *Resumo:*

PREPARAÇãO DO 2-(4-(3-CLOROFENOXI)FENOXI)ETILCARBAMATO DE ETILO; CONTROLAR AS CIGARRAS FITóFAGAS NAS COLHEITAS DE ARROZ; PRAGAS EM FRUTOS; PRAGAS EM CITRINOS; PRAGAS EM VEGETAIS E NO ALGODãO

| Fig. |

MEMÓRIA DESCRITIVA

DA

PATENTE DE INVENÇÃO

Nº 94.424

NOME: CIBA-GEIGY AG, suiça, industrial, em Klybeckstrasse 141, 4002 Basel, Suiça

EPÍGRAFE: PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE 2-/4-(3-CLOROFENOXI)FENOXI/ETILCARBAMATO DE ETILO ÚTIL EM COMPOSIÇÕES PESTICIDAS"

INVENTORES: FRIEDRICH KARRER

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4º da Convenção da União de Paris de 20 de Março de 1883.

21 de Junho de 1989 sob o No. 2311/89-7 na SUIÇA

90.424

MEMORIA DESCRITIVA

Resumo

O presente invento diz respeito a um processo para a preparação do 2-/4-(3-clorofenoxi)fenoxi/etilcarbamato de etilo, o qual é adequado para controlar as cigarras fotófagas nas colheitas de arroz e as pragas em frutos, tais como, enroladores de folhas, pragas em citrinos, tais como, insectos "escama" e as pragas em vegetais

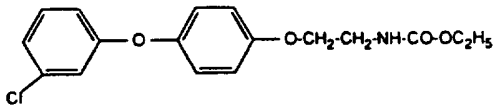
==========

CIBA-GEIGY AG

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE 2-/4-(3-CLOROFENOXI)-FENOXI/ ETILCARBAMATO DE ETILO UTIL EM CÔMPOSIÇÕES PESTICIDAS"

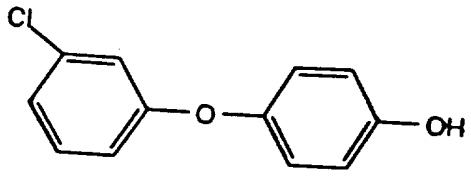
e no algodão, tais como, "mosca branca" e noctnídeos.

O composto referido apresenta a fórmula (I):



(I).

e é preparado, por exemplo, por reacção de um composto de formula (II):



(II)

na presença de uma base e de um solvente inerte, com um composto da formula (III):

$$X\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH\text{-}CO\text{-}OC_2H_5 \qquad (III)$$

O presente invento diz respeito ao 2-/-4(3-clorofenoxi)fenoxi7etilcarbamato de etilo à sua preparação, a composições que contêm este composto e ao seu emprego a fim de controlar as cigarras fitófagas em colheitas de arroz e em pestes de frutos. O carbamato utilizado na pratica deste invento é especialmente utilizado na pratica deste invento é especialmente adequado para controlar as cigarras no arroz da familia das Delphacidae com o genero Nilaparvata e da familia das Cidadellidal com os generos Nephotettix, assim como, as pragas em Aonidiella da famili dos Tortricidal com o genero Adoxophyes, e da familia das Olethrentidal comos generos Cydia e Lobesia.

A preparação dos esteres de alquilo, substituído do acido de 2-(4-fenoxifenoxi)etilcarbamico e o seu emprego para controlar insectos fitófagos é revelada no pedido de patente Europeu 0 004 334 e no pedido de patente do Reino Unido e 084 574A. Na primeira publicação o 2-/-4-(4-clorofenoxi)fenoxi7etilcarbamato de etilo é designado como o composto individual preferido.

Surpreendentemente, comparado com esta tecnica anterior foi descoberto que 2-/-4-(3-cloro fenoxi)fenoxi7etilcarbamato de etil é excelentemente adequado para controlar as cigarras que se alimentam das colheitas de arroz, por exemplo, Niliparvata lugens, Nephotettix cineticeps e Nephotettix virescens, asscim como para controlar varias pragas em pontos, em especial, Tortricidal, tal como, Adoxophyes, reticulana (traça "tortix" da fruta) Cydia pomonella (traça pequena) ou Lobesia botrana (traça do bago da uva), carepas em colheitas de citrinos, tais como, Aonidiella aurantii (corepa vermelha da California) e insectos dípteros brancos em algodão e vegetais, tais como,

Bemisia Tabaci e Trialeurodes Vaporariorum. O etil 2-/⁻4-(3-clorofenoxi)fenoxi7etilcarbamato utilizado na pratica deste invento é, principalmente,eficiente como quimoesterilizante ou inibidor da população e como ovicídeo.

Em adição aos efeitos particularmente vantajosos anteriormente mencionados 2-/⁻4-(3-clorofenoxi)fenoxi7etilcarbamto de etil, também é efeiciente contra as seguintes pragas.

Da ordem da Lepidoptera, por exemplo :

Amylois spp., Coleophora spp., Yponomeuta spp., Prays spp., Lyonetia spp., Keiferia lycopersicella, Pectinophora gossypiella, Plutella xylostella, Leucoptera scitella, Lithocollethis spp., Aegeria spp., Synanthedon spp., Adoxophyes spp., Pieris spp., Archips spp., Argyrotaenia spp., Choristoneura spp., Pandemis spp., Sparganothis spp., Cnephasia spp., Acleris spp., Tortrix spp., Cochylis spp., Eupoecilia ambiguella, Hedya nubiferana, Lobesia botrana, Eucosma spp., Cydia spp., Grapholita spp., Pammene spp., Malacosoma spp., Manduca sexta, Chilo spp., Diatraea spp., Crocidolomia binotalis, Ostrinia nubilalis, Cadra cautella, Ephestia spp., Operophtera spp., Thaumetopoea spp., Euproctis spp., Lymantria spp., Agrotis spp., Euxoa spp., Mamestra brassicae, Panolis flammea, Busseola fusca, Sesamia spp., Spodoptera spp., Heliothis spp., Earias spp., Autographa spp., Trichoplusia ni, Cryptophlebia leucotreta, Phthorimaea operculella, Diparopsis castanea, Alabama argillaceae, Anticarsia gemmatalis and Hellula undalis, Cnaphalocrocis spp., Scirpophaga spp., Hyphantria cunea, Carposina nipponensis, Phtorimaea operculella, Cryptophlebia leucotreta, Clysia ambiguella e Pieris rapae;

da ordem da Coleoptera, por exemplo:

Sitotroga spp., Leptinotarsa decemlineata, Diabrotica spp., Agriotes spp., Anthonomus spp., Cosmopolites spp., Dermestes spp., Epilachna spp., Orycaephilus spp., Sitophilus spp., Otierhynchus spp., Tribolium spp., Tenebrio spp., Melolontha spp., Popillia spp., Rhizopertha spp., Trogoderma spp., Curculio spp., Eremnus spp. und Phlyctinus spp., Lissorhoptrus spp., Chaetocnema tibialis, Psylliodes spp., Atomaria linearis and Scarabeidae;

da ordem daOrthoptera, por exemplo

Blatta spp., Periplaneta spp., Leucophaea maderae, Blattella spp., Gryllotalpa spp., Locusta spp. and Schistocerca spp.;

da ordem da Isoptera, por exemplo

Reticulitermes spp.;

da ordem da Psocoptera, por exemplo

Liposcelis spp.;

da ordem da Anoplura, por exemplo

Phylloxera spp., Pemphigus spp., Pediculus spp., Haematopinus spp. and Linognathus spp.;

da ordem da Mallophaga, por exemplo

Trichodectes spp. und Damalinea spp.;

da ordem da Thysanoptera, por exemplo

Hercinothrips spp., Thrips tabaci, Taeniothrips spp. und Scirtothrips aurantii, Frank Liniella spp. and Thrips palmi;

da ordem da Heteroptera, por exemplo

Eurygaster spp., Dysdercus spp., Piesma spp., Cimex spp., Rhodnius spp., Triatoma spp., Nezzara spp., Scotinophara spp., Leptocorisa spp., Euchistus spp., Sahlbergella singularis and Distantiella theobroma;

da ordem de Homoptera, por exemplo:

Aleurodes brassicae, Bemisia tabaci, Trialeurodes vaporariorum, Aphididae, Empoasca spp., Nephotettix spp., Laodelphax spp., Nilaparvata spp., Aonidiella spp., Lecanium corni, Saissetia spp., Aspidiotus spp., Pseudococcus spp., Planococcus spp., Pseudaulacaspis spp., Quadraspidiotus spp., Psylla spp., Chrysomphalus aonidium, Aleurothrixus floccosus, Trioza erytreae, Eriosoma lanigerum, Unaspis citri, Ceroplaster spp. und Partatoria spp., Lepidosaphes spp., Erythroneura spp., Gascardia spp., Coccus hesperidum, Pulvinaria aethiopica, Schizaphis spp., Aphis spp., Sitobion spp., Macrosiphus spp., Rhopalosiphum spp., Myzus spp., Pemphigus spp., Scaphoideus spp. and Chrysophalus dictyospermi;

da ordem da Hymenoptera, por exemplo

Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp., Neodiprion spp. and Solenopsis spp., Atta spp., Acromyrex, Diprionidae, Gilpinia polytoma und Cephus spp.;

da ordem da Diptera, por exemplo

Aedes spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Glossina spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia app., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis spp., Dacus spp., Tipula spp., Liriomyza spp., Melanagromyza spp., Antherigona soccata, Sciara spp., Rhagoletis pomonella and Orseolina spp.;

da ordem da Siphonaptera, por exemplo

Xenopsylla cheopis and Ceratophyllus spp.;

da ordem da Acarina, por exemplo

Panonychus spp., Tetranychus spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes spp., Phyllocoptruta oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Saracoptes spp., Aceria sheldoni, Polyphagotarsonemus latus, Eotetranychus carpini und Brevipalpus spp., Calipitrimerus spp., Aculus schlechtendali, Rhizoglyphus spp. und Olygonychus pratensis and

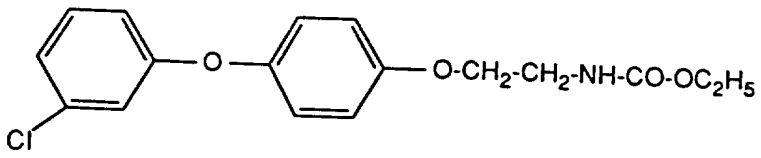
da ordem da Thysanura, por exemplo

Lepisma saccharina.

Além disso, 2-/4-(3-clorofenoxi) fenoxi/etilcarbamato de etilo tambem pode ser utilizado para controlar os nemátodos fitofágos e as lesmas.

O carbamato de utilizado na prática deste invento pode ser preparado pelo processo revelado no pedido de patente Europeu 0 004 334.

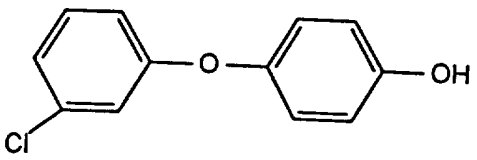
Deste modo 2-/4-(3-clorofenoxi) fenoxi/etilcarbamato de etilo de formula I



(I)

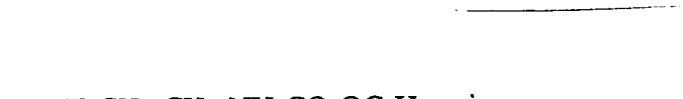
pode ser obtido, por exemplo, por

a) reacção do 4-(3-clorofenoxi)fenol de formula II



(II)

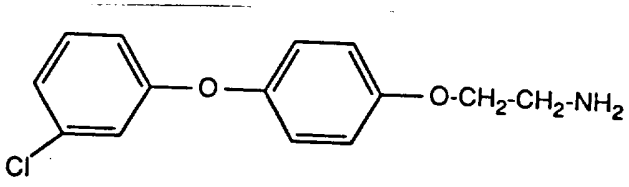
na presença de uma base e num solvente organico inerte, com um 2-etilcarbamato de etilo de formula III



$$X\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH\text{-}CO\text{-}OC_2H_5 \qquad (III)$$

em que X é um grupo dissociável, tal como, um átomo de halogeno ou um grupo de sulfoniloxi, de preferencia, cloro, bromo, metilsulfoniloxi ou p-tolilsulfoniloxi, ou

b) reacção de 2-/~4-(3-clorofenoxi)fenoxi7etilamina de formula IV



(IV)

na presença de uma base, com o cloroformato de etilo de formula V.

$Cl\text{-}CO\text{-}OC_2H_5$ (v)

As bases adequadas para a reacção (II + III ⟶ I) são, de perferencia, bases inorgânicas tais como, carbonatos de metal alcalino, alcoxidos de metal alcalino, hidroxidos de metal alcalino ou hidretos de metal alcalino bicarbonatos de metal alcalino, tais como, carbonato de sodio, carbonato de potassio, hidrogenocarbonato de sodio, hidrogenocarbonato de potassio ou aminas terciárias. Os solventes preferidos são solventes polares apróticos, tais como amidas, dialquil, tais como, dimetil formamida, tambem, dioxano, tetrahidrofurano, dimetoxietano, dimetil sulfoxido ou sulfolano, ou suas misturas.
A temperatura de reacção fica, normalmente na gama de $-20^{o}C$ e o ponto de ebulição da mistura de reacção.

A temperatura da reacção será, de preferencia, superior a $+60^{o}C$ de maior preferencia, dentro da gama do ponto de ebulição do solvente escolhido. Descobriu-se ser util adicionar uma quantidade catalitica de um iodeto de metal alcalino, tal como iodeto de potassio Em solventes altamente polares, tais como sulfoxido de dimetilo ou sulfolano, é possivel levar a cabo a rezcção na presença de uma base conforme foi indicado anteriormente na gama de temperatura de $+10^{o}C$ e até $+ 50^{o}C$, de preferência de $+20^{o}C$ e até $+ 40^{o}C$.

Na reacção (IV + V ⟶ I) as bases adequadas são, de preferencia, aminas terciarias, tais como, trialquilaminas, por exemplo, trietilamina, ou N-etildiisopropilamina, piridina, dialquilaminopiridina, tal como,dimetilaminopiridina ou dialquilanilinas, tais como N,N-dimetilanilina. A reacção é normalmente, levada a cabo na gama de temperatura de -20°C até + 100°C. Uma gama de temperatura particularmente adequada é aquela de -20°C até + 100°C. A reacção é convenientemente levada a cabo num solvente orgânico. Os exemplos respresentativos dos solventes mais adequados são: éteres, tais como éter dietílico, dimetoxietano, tetrahidrofurano ou dioxano, hidrocarbonetos, tais como, tolueno, benzeno, xilenos, hexano, ou fracções de petróleo diferentes, ou hidrocarbonetos, clorados, tais como, cloreto de metileno, cloroformio, dicloroetano ou tricloroetano.

Os compostos de partida de formulas II; III, IV e V são conhecidos e estão comercialmente disponiveis.

A actividade insecticida de 2-/4-(3-clorofenoxi)fenoxi/etilcarbamato de etilo pode ser substancialmente alargada e adaptada às circunstancias correntes por adição de outros insecticidas e/ou acaricidas. Os exemplos dz aditivos adequados incluem: compostos organofosforosos, nitrofenois, e seus derivados, formamidinas, ureias piretróides, carbamatos e hidrocarbonetos clorados.

A boaactividade pesticida de 2-/4-(3-clorofenoxi)fenoxi/etilcarbamato de etilocorresponde a uma mortalidade de, pelo menos, 50-60% dos insectos nocivos a controlar.

2-/~4-(3-clorofenoxi)fenoxi7etilcarbamato de etilo utilizado na pratica deste invento é utilizado em forma não-modificada, ou de preferencia juntamente com os adjuvantes convencionalmente empregues na tecnica de formulação, e são, por isso, formulados de um modo conhecido a fim de emulsificar concentrados, soluções pulverizáveis, ou diluidas directamente emulsões diluidas, pós molháveis, pós solúveis pós, granulados e também encapsulações e, por exemplo, substancias de polimero.

Do mesmo modo que acontece com as composições, os métodos de aplicação, tais como, pulverizações, atomização, desempoeiramento, dispersão ou vazamento são escolhidos de acordo com os objectivos pretendidos e as circunstancias correntes.

As formulações, por exemplo, as composições preparações ou misturas contendo o insecticida, e, quando for apropriado, um adjuvante solido ou liquido, são preparados, de um modo conhecido, por exemplo, misturando e/ou triturando homogeneaemente o ingrediente activo com extensores, por exemplo solventes, veiculos solidos e, alguns casos, compostos de superficie activa (surfactantes).

Os solventes adequados são: hidrocarbonetos aromaticos, de preferencia, as fracções contendo 8 a 12 átomos de carbono, por exemplo, misturas de xileno ou naftalenos sulbstituídos, ftalatos, tais como, ftalato dibutilico ou ftalato dioctílico, hidrocarbonetos alifaticos, tais como ciclohexano ou parafinas, alcoois e glicois e os seus éteres de ésteres, tais como, etanol, etileno glicol, etileno glicol, monometilo ou éter de monoetilo,

cetonas, tais como, ciclohexanona, solventes formtemente polares, tais como, N-metil-2-pirrolidona, dimetil sulfoxido ou dimetil formamida, assim como óleos vegetais ou óleos vegetais epoxidados, tais como, óleo de coco ou de soja epoxidados, ou agua.

Os veiculos solidos utilizados por exemplo, para as poalhas e pós dispersíveis são normalmente, produtos de enchimento minerais e naturais tais como calcite, talco, caulino, montemorilonite ou atapulgite. Para melhorar as propriedades fisicas, tambem é possivel adicionar ácido silicilico altamente disperso em/ou polimeros absorventes altamente dispersos. Os veiculos de adsorção granulados adequados são do tipo poroso, por exemplo, pedra-pomes, tijolo partido, espeliolite ou betonite; e os veiculos não-absorventes adequados são materiais tais como, calcite ou areia. Em adição, pode ser utilizado um grande numero de materiais pré-granulados de natureza inorganica ou organica, por exemplo, especialmente dolomite ou residuos de planta pulverizados.

Dependendo do tipo de formulação os compostos de superficie activa adequados, são surfactantes não-ionicos, cationicos e/ou anionicos tendo boas propriedades de emulsificação, dispersão e de humidificação. O termo "surfactantes" deverá tambem ser percebido como compreendendo misturas de surfactantes.

Os surfactantes anionicos adequados podem ser quer os sabões soluveis em água como os compostos de superficie activa sinteticos e soluveis em água.

Os sabões adequados são os sais de metal alcalinos, os sais de metal alcalino-terroso ou os sais de amonio são substituídos ou não substituidos de acidos gordos superiores (C_{10}-C_{22}), por exemplo, sais de sodio ou de potassio do acido oleico ou esteárico, ou de misturas naturais. de acido gordo, as quais podem ser obtidos, por exemplo, a partir do óleo de coco ou de óleo, de sebo. Outros surfactantes adequados são tambem os sais de acidos gordo metiltaurino.

Mais frequentemente, todavia, são utilizados os surfactantes designados sinteticos, especialmente sulfonatos gordos sulfatos gordos, derivados de benzimidazole sulfonatados ou alquilarilsulfonatos.

Os sulfonatos ou sulfatos gordos apresentam-se, normalmente, na forma de sais de metal alcalino, sais de metal alcalino terroso ou sais de amonio não-substituído ou substituído e, em geral, contem entre um radical C_8-C_{22}-alquilo, o qual tambem inclui a fracção de alquilo dos radicais de acilo, por exemplo, o sal de sodio ou de cálcio do ácido lignossulfónico, do dodecilsulfato, ou de uma mistura de sulfatos de alcool gordo, obtidos dos acidos grodos naturais. Estes compostos, tambe compreendem os sais de adutores de alcool gordo sulfatado e sulfonatado/oxido de etileno. Os derivados de benzimidazole sulfonatado contêm de preferencia os grupos de acido sulfonico e um radical de acido gordo contendo cerca de 8 a 22 átomos de carbono.

Os exemplos de alquilarilsulfonatos são os tais de sodio, calcio ou de trietanolamina de acido dodecilbenzenossulfónico, acido dibutilnaftalenossulfonico, ou de um condensador do acido naftalenosulfonico e formaldeido.

Tambem adequados são os fosfatos correspondentes, de p-nonilfenol do adutor fosfatado com 4 a 14 moles de oxido de etileno.

Os surfactantes não-ionicos são, de preferencia derivados de éter de poliglicolico dos alcoois alifaticos ou de cicloalifatico, ou os acidos gordos saturados ou não-saturados e alquilfenóis contendo os referidoa derivados de 3 a 30 grupos de éter glicolico e 8 a 20 átomos de carbono na fracção de hidrocarboneto (alifatico) de 6 a 18 átomos de carbono na fracção de alquilo, dos alquilfenóis. São inda surfactantes não-fonicos adequados os redutores soluveis em água do óxido de polietileno com polipropileno glicol, etilenodiaminopolipropileno glicol e alquilpolipropileno glicol contendo 1 a 10 átomos de carbono na cadeia de alquilo, cujos adutores contêm 20 a 250 grupos de etileno glicolico éter e 10 a 100 grupos de éter propileno glicolico. Estes compostos contêm normalmente 1 a 5 unidades de etileno glicol por cada unidade de propileno glicol.

Os exemplos representativos de surfactantes não-fonicos são nonilfenolpolietoxietanois, tioxilato de óleo de castor, adutores do oxido de polipropileno) polietileno, tributilfenoxipolietoxietanol, polieti

leno glicol, e o etilfenoxipolietoxietanol.

Os ésteres de acido gordo de polioxietileno sorbitan, por exemplo, trioleato de polioxietileno sorbitan, tambem são surfactantes não-ionicos adequados.

Os surfactantes cationicos são, de preferencia, sais de amonio quaternario, os quais contêm como, N-substituinte, pelo menos, um radical de C_8-C_{22} alquilo e, como outros substituintes, o alquilo e, como outros substituintes, o alquilo inferior não-substituído ou halogenado, os radicais de benzilo ou hidroxi-inferior alquilo. Os sais apresentam-se, de preferencia na forma de haletos, metilsulfatos, ou etilsulaftos, por exemplo, cloreto de estеariltrimetilamonio ou brometo de benzil bis-(2-cloroetil)etilamonio.

Os surfactantes normalmente empregues na tecnica da formulação estão descritos, por exemplo, nas seguintes publicações:

"1985 International Mc Cutcheon's Emulsifiers & Detergents", Glen Rock NJ USA, 1985",

H. Stache, "Tensid-Taschenbuch"(Handbook of Surfactants), 2ª ed., C. Hanser Verlag Munich/Vienna 1981,

M. and J. Ash. "Encyclopedia of Surfactants", Vol. I-III, Chemical Publishing Co., New York, 1980-1981.

As composições pesticidas contêm normalmente 0,1 a 99%, de preferencia 0,1 a 95%, de 2-/~4-(3- clorofenoxi)fenoxi7etil carbamato, de etilo, 1 a 99,9% de um adjuvante solido ou liquido e 0 a 25%, de preferencia 0,1 a 20% de um surfactante.

Embora os produtos comerciais sejão formulados de preferencia, como concentrados, quando são realmente utilizados, as suas formulações são, normalmente, diluídas numa concentração substancialmente baixa. As taxas tipicas de concentração sao de 0,01 até 1000 ppm, de preferencia de 0,01 até 500 ppm.

As taxas de aplicação por hectare são, em geral, de 0,1 até 1000 g por hectare, de preferencia de 1 a 500 g/ha.

As formulações preferidas são compostas, em particulas, pelos seguintes constituintes (% = percentagem em peso):

Concentrados emulsificáveis

Insecticidas	1 a 50% de preferencia, 5 a 30%
Surfactante	5 a 30% de preferencia, 10 a 20%
veiculo liquido	20 a 94%,de preferencia, 50 a 85%

Poalhas

Insecticida	0,1 a 10%, de preferencia 0,1 a 1%
veiculo solido	99,9 a 90%, de preferencia 99,9 a 99%

Concentrados em suspensão

Insecticida	5 a 75%, de preferencia 10 a 50%
Agua	94 a 25%, de preferencia 90 a 30%
Surfactante	1 a 40%, de preferencia 2 a 30%

Pós Molháveis

Insecticida	0,5 a 90%, de preferencia 1 a 80%
Surfactante	0,5 a 20%, de preferencia 1 a 15%
veiculo solido	5 a 95%, de preferencia 15 a 90%

Granulados

Insecticida	0,5 a 30%, de preferencia 3 a 15%
veiculo solido	99,5 a 70%, de preferencia 97 a 85%

As composições também podem conter mais ingredientes tais como, antiespumas, preservativos, reguladores de viscosidades, ligantes, aderentes, e fertilizantes ou outros agentes quimicos a fim de se obter efeitos especiais.

O invento é ilustrado pelos seguintes exemplos não-limitativos.

Exemplo 1A

Preparação 2-/~4-(3-clorofenoxi)fenoxi7etilcarbamato de etilo

A uma solução de 13,2 g de 4-(3-clorofenoxifenol) (p.f. 53-54°C) são adicionados 16,6g de carbonato de potassio reduzido finamente a pó, 13,6 g de 2-cloroetilcarbamato de etilo e 1 g de iodeto de potassio em pó. Sob agitação, a mistura de reacção é aquecida até + 95°C durante 15 horas, e, em seguida, filtrada. O filtrado é recuperado em água gelada e é estraido tres vezes com éter. Os extractos organicos são lavados com água, secos sobre sulfato de sodio, e são concentrados por evaporação. O produto em bruto é purificado por cromatografia sobre silica gel com uma mistura de 1:3 de éter/hexano de modo a dar o 2-/~4-(3-clorofenoxi)fenoxi7etilcarbamato de etilo de p.f. 45-46°C.

O espectro de ^{1}H-RMN está em conformidade com a estrutura indicada.

Exemplo 1B

Sob agitação é adicionado, gota a gota, uma solução de 13 g de cloroformato de etilo em 20 ml de tolueno a uma solução de 24,8 g de 2-[4-(3-cloro fenoxi)fenoxi]etilamina e 16,8 g de etil diisopropilamina em 150 ml de tolueno, e a mistura é depois agitada durante 15 horas a esta temperatura. Depois de arrefecer até à temperatura ambiente, a mistura de reacção é lavada com sucessão, com água, acido cloridrico a 1N, e, por fim, com uma solução de cloreto de sodio e é seca sobre sulfato de sodio.

O solvente é removido por destilação no vacuo e o produto em bruto é ainda purificado por cromatografia sobre silica gel com uma mistura de 1:3 de éter dietilico /hexano, proporcionando o 2-[4-(3-cloro-fenoxi)fenoxi]etilcarbamato de etilo puro de p.f. 45-46°C. O produto assim obtido é identico aquele obtido no Exemplo 1A.

Exemplo 2

Acção contra Nilaparvata Lugens

São tratadas plantas de arroz com uma formulação pulverizadora de emulsão aquosa contendo o composto a testar numa concentração de 400 a 0,2 ppm. Depois da camada pulverizada ter secado, as plantas de arroz são povoadas com larvas de cigarra na segunda ou terceira fase.

A avaliação é feitas 21 dias mais tarde. A redução percentual da população (% de idade de mortalidade) é determinada por evaporação do numero de cigarras sobreviventes nas plantas tratadas com aquelas existentes nas plantas não -tratadas.

Neste teste, a actividade do 2-/⁻4-(3-clorofenoxi)de etilo fenoxi7etilcarbamato é de 80-100% a uma concentração de 0,2 ppm, embora o 2-/⁻4-(4-clorofenoxi)fenoxi7etilcarbamato de etilo isomérico de EP 0004 334 tenha a mesma actividade apenas quando utilizada numa concentração de, pelo menos 400 ppm

Exemplo 3

Acção ovicídea contra Cydia pomonella

São imersos, durante um curto tempo ovos de Cydia pomonella postos em papel de filtro, numa solução acetónica aquosa contendo o composto a testar numa concentração de 400 até 0,01 ppm.

Depois de solução a testar, estar seca, os ovos são incubados em capsulas de Petri. A taxa percentual da celosão dos ovos comparada com os controles não-tratados é determinada 6 dias mais tarde (redução percentual de eclosão).

Neste teste, a actividade do 2-/4-(3-clorofenoxi)fenoxi/etilcarbamato de etilo, contra a Cydia pomonella é de 80-100% a uma concentração de 0,01ppm

Exemplo 4

Acção Ovicídea contra Adoxophyes reticulana

São imersos, durante um curto tempo, ovos de Adoxophyes reticulana, postos em papel de filtro, numa solução acetonica aquosa contendo o composto a testar numa concentração de 400 até 0,05 ppm.

Depois da solução a testar ter secado, os ovos são incubados em capsulas de Petri. A taxa percentual de eclosão dos ovos comparada com os controles não-tratados é determinada 6 dias, mais tarde (redução percentual da eclosão).

Neste teste, a actividade do 2-/⁻4-(3-clorofenoxi)fenoxi/7etilcarbamato de etilo contra Adoxophyes reticulana é ainda 80-100%, mesmo a uma concentração de 0,05 ppm, embora o 2-/⁻4-(4-clorofenoxi)fenoxi/7-etilcarbamato de etilo isomérico tenha esta actividade apenas a uma concentração de, pelo menos cerca de 50 ppm.

Exemplo 5

Acção ovicídea contra Lobesia botrana

Os ovos de Lobesia botrana depositados sobre papel de filtro são imersos, durante um curto tempo, numa solução acetonica aquosa contendo o composto a testar numa concentração de 400 ppm.

Depois da solução a testar ter secado, os ovos são incubados em capsulas de Petri. A taxa percentual de eclosão dos ovos comparada com os controles não-tratados é determinado 6 dias mais tarde (redução percentual de eclosão).

Neste teste, o 2-/⁻4-(3-clorofenoxi)fenoxi/etilcarbamato de etilo exibe boa actividade contra Lobesia botrana.

Exemplo 6

Acção contra Aonidiella aurantii

São povoados tuberculos de batata com os répteis de Aonidiella aurantii (carepa vermelha da California). Depois de cerca de 2 semanas, as batatas são imersas numa mistura pulverizadora preparada a partir de uma emulsão ou suspensão aquosas contendo o composto a testar numa concentração de 400 ppm.

Depois de os tuberculos de batata tratados terem secado, são incubados em contentores de plástico. A avaliação é feita 10-12 semanas mais tarde comparando a taxa sobrevivente dos repteis da primeira geração filial da população tratada com aquela dos controles não-tratados.

Neste teste, o 2-/~4-(3-clorofenoxi)fenoxi/~ etilcarbamato de etilo exibe boa actividade contra Aonidiella aurantii.

Exemplo 7

Acção contra Boophilus microplus

Fêmeas adultas cheias são fixas com fita adesiva a uma folha de PVC e cobertas com um esfregão com pelo de algodão. Os organismos a testar são, então, tratados impregnando o esfregão de pelo de algodão com 10 ml de uma solução aquosa contendo o composto a testar numa concentração de 125 ppm.

O esfregão de pelo de algodão é, em seguida, removido e os carrapatos são incubados durante 4 semanas por oviporição. A acção contra Boophilus microplus é observada quer pela morte ou esterilidade das fêmeas ou toma a forma de acção ovícidea contra os ovos.

Neste teste, o 2-/4-(3-clorofenoxi)fenoxi7etilcarbamato de etilo exibe boa actividade contra Boophilus microplus.

Exemplo 8

Acção contra Aedes Aegypti

50-100 larvas de Aedes aegypti são postas em 200 ml de uma solução aquosa a testar, a qual contem 400 ppm do composto a testar e uma quantidade muito pequena de alimento. O contentor é, então, selado com uma tampa e é incubado. A avaliação é feita 14 dias mais tarde pela eclosão percentual dos adultos em comparação com os grupos de controlo não-tratados.

Neste teste o 2-/~4-(3-clorofenoxi) fenoxi7etilcarbamato de etilo e exibe boa actividade contra Aedes Aegypti.

Exemplo 9

Acção contra Nephotettix cincticeps.-

As plantas de arroz são tratadas com uma formulação pulverizadora de emulsão aquosa contendo o composto a testar numa concentração de 400 ppm.

Depois da camada pulverizadora ter secado, as plantas de arroz são povoadas com larvas de cigarra na segunda e terceira fases. A avaliação é feita 21 dias, mais tarde. A redução percentual da população (% de idade de mortalidade) é determinada por comparação do numero de cigarras sobreviventes nas plantas tratadas com aquele das plantas não-tratadas.

Neste teste, o 2-/~4-(3-clorofenoxi) fenoxi)7etilcarbamato de etilo exibe boa actividade contra Nephotettix cincticeps.

Exemplo 10

Acção contra Bemisia tabaci

São colocados feijões enfezados em viveiros com gaze, com Bemisia tabaci adultos (insectos brancos). Depois da oviposição, todos os adultos são removidos e 10 dias mais tarde as plantas com crisálidas sobre elas proprias são tratadas com uma mistura de pulverizadora de emulsão contendo o composto a testar numa concentração de 400 ppm.

A avaliação de taxa de eclosão é feita 14 dias depois da aplicação em comparaçao com controles não-tratados.

Neste teste, o 2-/~4-(3-clorofenoxi)fenoxi7etilcarbamato de etilo exibe uma boa actividade contra Bemisia tabaci.

Exemplo 11

Formulações insecticidas de 2-/~4-(3-clorofenoxi)fenoxi7etil carbamato de etilo (em toda a parte, as percentagens são em peso)

F1. Pós Humidificáveis	a)	b)	c)
Composto de formula I	25%	50%	75%
Ligninossulfonato de sodio	5%	5%	-
Laurilssulfato de sodio	3%	-	5%
Diisobutilnaftalenossulfonato de sodio	-	6%	10%
Eter octilfenol polietileno glicolico (7-8 mol de oxido de etileno)	-	2%	-
Acido silicico altamente disperso	5%	10%	10%
Caulino	67%	27%	-

O insecticida é misturado com os adjuvantes e a mistura é triturada num triturador adequado, proporcionando pós humidificáveis, que podem ser diluídos com água a fim de dar suspensões de concentração desejada.

2. Concentrado emulsificável

	a)	b)
Composto de formula I	10%	10%
éter octilfenol polietileno glicolico (4-5 mol de oxido de etileno)	3%	-
dodecilbenzenossulfonato de calcio	3%	-
éter de poliglicol de óleo castor (36 mol de oxido de etileno)	4%	-
Tioxilato de óleo de castor	-	25%
ciclohexanona	30%	-
butanol	-	15%
mistura de xileno	50%	-
acetato de etilo	-	50%

Podem ser obtidos emulsões de qualquer concentração requerida a partir deste concentrado por diluição com água.

3. Pós

	a)	b)
Composto de formula I	5%	8%
talco	95%	-
caulino	-	92%

Os pós prontos para utilizar são obtidos misturando o insecticida com o veiculo e triturando a mistura num triturador.

4. Granulado extrusor

Composto de formula I	10 %
lignissulfonato de sodio	2%
carboximetilcelulose	1%
caulino	87%

O insecticida é misturado e triturado com os adjuvantes e a mistura é subsequentemente misturada com água. A mistura é extrusada e, em seguida, é seca numa corrente de ar.

5. Granulado coberto

Composto de formula I	3%
polietileno glicol (mol.peso 200)	3%
caulino	94%

Depois de finamente triturado é aplicado uniformemente num misturador ao caulino misturado com polietileno glicol. Os granulados cobertos não-pós são obtidos deste modo .

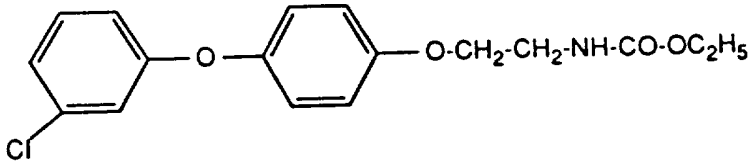
6. Concentrado em suspensão

Composto de formula I	40%
etileno glicol	10%
éter nonilfenol polietileno glicolico (15 mol de oxido de etileno)	6%
Ligninossulfonato de sodio	10%
Carboximetilcelulose	1%
solução de formaldeido aquosa a 37%	0,2%
óleo de silicone na forma de uma emulsão aquosa a 75%	
emulsão aquosa a 75%	0,8%
água	32%

O insecticida finamente triturado é intimamente misturado com os adjuvantes, dando um concentrado em suspensão, a partir de cujas suspensões qualquer concentração adequada e desejada pode ser obtida por diluição com água.

R E I V I N D I C A Ç Õ E S

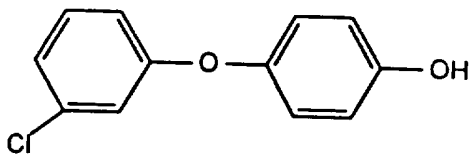
1ª.- Processo para a preparação do 2-/~4-(3-clorofenoxi)fenoxi/etilcarbamato de etilo de formula (I):



(I).

caracterizado por compreender

a) a reacção do 4-(3-clorofenoxi)fenol de fórmula (II):



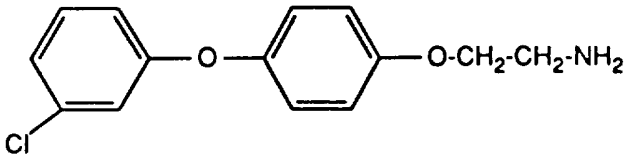
(II)

na presença de uma base e num solvente orgânico inerte, com o 2-etilcarbamato de etilo de formula (III):

$$X\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH\text{-}CO\text{-}OC_2H_5 \qquad (III)$$

ou

b) a reacção da 2-[4-(3-clorofenil)fenoxi]etilamina de formula (IV):



(IV)

na presença de uma base com o cloroformato de etilo de formula (V):

$$Cl\text{-}CO\text{-}OC_2H_5 \qquad (v)$$

2ª.- Processo para a preparação de uma composição insecticida, caracterizado por se incluir na referida composição o 2-/4-(3'-clorofenoxi)fenoxi/etil/carbamato de etilo de formula (I) como componente activo.

3ª.- Método para controlar as cigarras fitofagas das familias de Delphacidae e Cicadillidae, de preferencia, dos generos Nilaparvata e Nephotettrix, e, em particular, Nilaparvata lugens, em colheitas de arroz, caracterizado por compreender o contacto ou tratamento das pragas referidas ou dos seus estadios de desenvolvimento ou do seu local, com uma quantidade eficaz do ponto etilcarbamato de etilo de formula (I) ou com uma composição que contem uma quantidade eficaz do ponto de vista pesticida do composto referido estando a concentração do referido composto activo compreendida entre 0,01 e 1000 ppm.

4ª.- Método para controlar enroladores de folhas fitófagos em colheitas de frutos das famílias Tortricidae ou Olethreutidae, de preferência dos géneros Adoxophyes, Cydia ou Lobesia e, especialmente da Cydia pomonella, Adoxophyes reticulana e Lobesia botrana, caracterizado por compreender o contacto ou tratamento das pragas referidas ou dos seus elementos/estadios de desenvolvimento ou do seu local com uma quantidade eficaz do ponto de vista pesticida do 2-/4-(3-clorofenoxi)fenoxi/etilcarbamato de etilo de formula (I) ou com uma composição que contém uma quantidade eficaz do ponto de vista pesticida do composto referido, estando a concentração do refe-

rido composto activo compreendida entre 0,01 e 1000 ppm.

5ª.- Método para controlar os insectos"escama" em colheitas de frutos da familia Aonidiella, de preferência do genero Aonidiella aurantii, caracterizado por compreender o contacto ou tratamento das pragas referidas ou dos seus estádios de desenvolvimento ou do seu local com uma quantidade eficaz do ponto de vista pesticida do 2-/¯4-(3-clorofenoxi)fenoxi7etilcarbamato de etilo de formula (I) ou com uma composição que contém uma quantidade eficaz do ponto de vista pesticida do composto referido, estando a concentração do referido composto activo compreendida entre 0,01 e 1000 ppm.

6ª.- Método para controlar as pestes das familias Noctuidae e Aleyrodidae em colheitas de algodão e vegetais, de preferência os generos Heliothis Spodoptera, Bemisia e Trialeurodes, e, mais particularmente, Heliothis virescens, Heliothis zea, Heliothis armigera, Spodoptera littoralis, Spodoptera exigua, bemisia tabaci ou Trialeurodes vaporariorum, em colheitas de algodão e de vegetais, caracterizado por compreender o contacto ou tratamento das pragas referidas ou dos seus estadios de desenvolvimento ou do seu local com uma quantidade eficaz do ponto de vista pesticida do 2-/¯4-(3-clorofenoxi) fenoxi7etilcarbamato de etilo, de formula (I) ou com uma

composição a qual contém uma quantidade eficaz do ponto de vista pesticida do composto referido, estando a concentração do referido composto activo compreendida entre 0,01 e 1000 ppm.

Lisboa, 19 de Junho de 1990

J. PEREIRA DA CRUZ
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 10-A, 1.º
1200 LISBOA