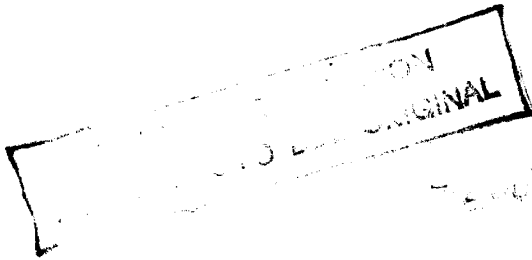


Importation of Belgium
Patent Case 100 A.



196613

- 2 JUN 1952



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INTRODUCCION

en

ESPAÑA

por DIEZ años

por parte de VELSICOL CORPORATION, entidad norteamericana,
establecida en 120 East Pearson Street, Chicago, Illinois,
Estados Unidos de América,

por:

" UN METODO DE PREPARAR NUEVAS COMPOSICIONES

DE MATERIA ".-

Este invento se refiere a una nueva clase de compo-
siciones de materia y a métodos de producirlas.-

El invento se refiere también a insecticidas que
comprenden estas nuevas composiciones de materia y a prepara-
5 dos insecticidas que incluyen las nuevas composiciones como



196613

ingredientes activos.-

5 Se ha comprobado que los hexahalociclopentadienos, contrariamente a lo que se esperaba y a las enseñanzas de la técnica anterior, reaccionan muy generalmente con dienofilos para formar nuevos aductos de Diels-Alder.-

10 La síntesis de dienos de Diel-Alder (o "síntesis química", como se denomina más simplemente con frecuencia la reacción), según se hace referencia a ella en esta memoria, consiste en la adición 1,4 a un dieno conjugado de un doble enlace olefínico o de un triple enlace. Aunque la reacción está ahora bien establecida, su anuncio es relativamente reciente. Por consiguiente, a fin de evitar cualquier posible confusión, se usará la siguiente terminología, empleada frecuentemente en la bibliografía, siempre que se estime conveniente, en la memoria y las reivindicaciones:

- 15 (1) el compuesto no saturado que participa en la reacción con un dieno se denomina un dienofilo;
- (2) el producto de la reacción se denomina un aducto; y
- 20 (3) los reactivos, el dieno y el dienofilo, se mencionan conjuntamente como los generadores del aducto o, simplemente, generadores.-

25 El presente invento se refiere a los derivados halogenados de los mencionados aductos de hexahalociclopentadieno de Diels-Alder. Un ejemplo específico de tal compuesto halogenado es el dihidruro de octaclorodidiciclopentadieno, resultante de la adición de un mol de cloro al aducto ciclopenta-



196613

dieno-hexaclorociclopentadieno.-

5 Se ha comprobado que los derivados halogenados del invento preparados a partir de los aductos del tipo de Diels-Alder de la solicitud de patente número 196.334 son, en general, más activos como insecticidas que los aductos originales. Este inesperado aumento en la potencia insecticida parece ser independiente de si el producto de reacción halogeno finalmente obtenido es el resultado de la adición de halogeno a cualesquiera enlaces no saturados que pueden existir en la molecula, 10 de la sustitución de hidrógeno por halogeno, de la sustitución de halogeno por halogeno, o de alguna combinación de las mismas. Desde luego, como podía esperarse, no todos los productos así obtenidos son igualmente eficaces como toxicos para insectos. Además, parece que cualquier halogeno posee la propiedad de alterar el valor insecticida del aducto original, 15 aunque el grado de mejora obtenido varía con el halogeno empleado.-

20 Como podría esperarse, una variedad de procedimientos de halogenación pueden ser necesarios para producir los diversos derivados halogenados que abarca el invento. Los procedimientos para la preración de diversos tipos de los derivados halogenados del invento, y procedimientos especificos aplicables a la sintesis de una pluralidad de ejemplos, se describen con más detalle en esta memoria.-

25 Así, con fines de ilustración, pero no de limitación, se describe a continuación el invento por referencia a los siguientes ejemplos que muestran métodos especificos para produ-



196613

cir los productos halogenados del invento y la naturaleza de los productos resultantes, junto con indicaciones de sus usos y ventajas.-

5 Los varios hexahalociclopentadienos empleados en los siguientes ejemplos se prepararon por los métodos descritos en la citada solicitud de Patente. En gracia a la brevedad, el aducto de hexaclorociclopentadieno-ciclopentadieno se denominará en lo que sigue H-C-A.-

E J E M P L O I.

Preparación de dihidruro de octaclorodicciclopentadieno.-

La preparación de este derivado halogenado tiene lugar suavemente por la adición de cloro a H-C-A para añadir una molecula de cloro al doble enlace del anillo de cinco miembros.

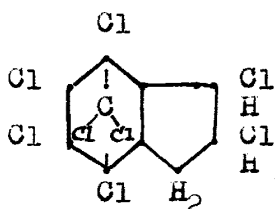
15 Como ejemplo específico de la forma de proceder, 100 grs. de H-C-A se disuelven en 200 mls. de tetracloruro de carbono. Luego se introduce cloro gaseoso en la solución, y el cloro se añade hasta que la solución no muestra más ganancia en peso. La reacción transcurre a la temperatura ambiente
20 normal, pero se prefiere realizarla a una temperatura elevada tal como, por ejemplo, la temperatura de reflujo de la solución, siendo esta temperatura de unos 75º C., cuando se emplea tetracloruro de carbono como disolvente. Alternativa-
25 mente, pueden emplearse otros disolventes relativamente inertes, tales como heptano, nitrobenceno o ácido acetico glacial.

A continuación, el disolvente se elimina por destilación, y el producto se destila a presión reducida. A unos



196613

0,5 a 1 mm. de presión de mercurio, el producto pasa a unos 155-160º C. El destilado es esencialmente incoloro o de color amarillo muy palido, es casi inodoro, y a la temperatura ambiente posee normalmente una consistencia de miel. El producto líquido preparado por el método que se acaba de describir tiene un índice de refracción a 20º C de 1,576-1,585; tiene un peso específico de aproximadamente 1,8, y parece ser fácilmente soluble en o miscible con hidrocarburos líquidos y aromáticos, esteres, esteres y cetonas. El analisis del producto indica la formula empirica $C_{10}H_6Cl_8$. Existen razones para creer que la formula estructural es la que se presenta inmediatamente abajo, pero ha de entenderse que el invento no depende de esta estructura ni está limitado a ella. Basandose en esta estructura supuesta, el compuesto puede denominarse dihidruro de octaclorodidiciclo-pentadieno.



Se comprenderá que pueden emplearse otros métodos para clorar el aducto, tales como la técnica de la cámara de presión, siendo el requisito esencial el que el aducto de partida sea sometido a tratamiento con cloro suficiente para obtener el producto descrito. Así, se puede añadir cloro a una solución del aducto, procedente de una fuente conveniente, tal como desde una botella a presión, en la cual el gas está convencionalmente a presión de 6 - 8 kgs/cm². El gas procedente

1965



196613

de la botella se admite intermitentemente al recipiente de
reacción hasta que no se observe caída de presión apreciable
en el recipiente de reacción, indicando así la terminación de
la reacción. Si se desea, debido a la naturaleza exotermica
de la reacción, puede emplearse refrigeración para mantener
la reacción bajo control.-

Este nuevo compuesto de aducto clorado tiene marca-
das propiedades insecticidas. Es mucho más potente que el
aducto original H-C-A, como se pone de evidencia por una com-
paración de las toxicidades de los dos compuestos respecto a
moscas, mosquitos, y muchas plagas insecticidas para la agri-
cultura. El procedimiento de ensayo empleado con la mosca
doméstica común fue el del método de Peet-Grady en gran gru-
po. Como quiera que un requisito esencial del ensayo de Peet-
Grady es el rapido atontamiento, las soluciones de Deobase
(un aceite comercial a base de hidrocarburo) de los dos to-
xicos se hizo que contuvieron uno por ciento en volumen de
un agente de atontamiento a base de un tiocianato organico
(vendido bajo la marca "Lethane 384 Special") En la concen-
tración empleada, ni el Deobase ni el agente de atontamiento
tenían efecto apreciable sobre la muerte porcentual.-

En las condiciones del ensayo que se acaban de des-
cribir, el 0,1% (en peso) del aducto original H-C-A dió una
muerte de 10% en 24 horas; el nuevo dihidruro de octacloro-
diciopentadieno dió una muerte de 54% en 24 horas cuando
se usó en una concentración de sólo 0,025%; en otros términos,
con sólo 1/4 de la dosis, la muerte fué más de cinco veces

19F



196613

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

mayor.-

EJEMPLO II.

Preparación de bromuros de H-C-A.-

5 Un derivado dibromado del mismo aducto original, H-C-A-, correspondiente al derivado diclorado del Ejemplo I, puede prepararse en forma algo analoga. La reacción no marcha fácilmente, sin embargo, y requiere condiciones de reacción antiperoxidicas y ausencia completa de luz. Si a tal
10 mezcla de reacción se le añade un poco de bromuro de aluminio anhidro, ocurre un desarrollo vigoroso de bromuro de hidrogeno, dando como resultado la formación del monobromuro, en lugar del dibromuro, del aducto original.-

15 Un procedimiento preferido para preparar el monobromuro es como sigue:

Una solución de 60 grs. de H-C-A en 150 mls. de tetracloruro de carbono se barre con una rápida corriente de nitrogeno, bajo un condensador de reflujo, y se añaden 2 grs. de difenilamina. El sistema en el cual está contenida la solución se cierra entonces para excluir el oxigeno.-
20

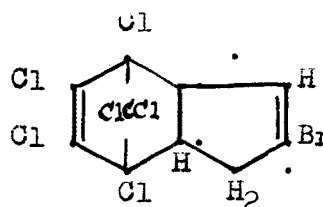
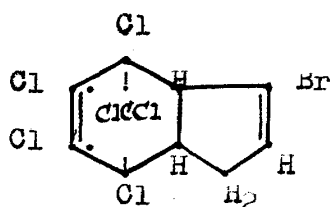
Una solución de 40 grs. de bromo en 50 mls. de tetracloruro de carbono se seca sobre pentóxido de fosforo y se lleva a un matraz de tres bocas equipado con un agitador de motor, condensador de reflujo y tubo de admisión de gas. Después de poner en marcha el agitador, el sistema se barre con nitrogeno durante unos 15 minutos y, sin interrumpir la corriente de nitrogeno, se añade un gr. de difenilamina a la
25



solución de bromo, seguido por la solución, previamente preparada, de H-C-A y un gr. de bromuro de aluminio anhidro. Todo el sistema de la reacción se blindo para protegerlo de la luz, y al extremo del condensador se une un tubo con cloruro de calcio. El agitador se deja funcionando hasta que cesa el desarrollo de bromuro de hidrogeno, o sea, un período de unas 10 horas. La solución resultante se lava sucesivamente con agua, solución diluída de bisulfito sódico, solución diluída de hidróxido sódico y agua, se seca sobre cloruro de calcio anhidro, y se destila para eliminar el disolvente. El residuo amarillo viscoso se destila en el vacío. El material que destila a 165-170^o C., a 0,8 mm. Hg, se recoge. Cristaliza lentamente. Tres recrystalizaciones desde metanol dan un sólido cristalizado blanco que funde entre 97-140^o C.-

Analisis: C, 27,7%; H, 1,64%, Halógeno (como Cl), 58,8%; peso molecular, 439. Calculado para C₁₀H₅Cl₆Br: C, 28,7%; H, 1,2%; Halógeno (como Cl), 59,3%; peso molecular, 418.-

Se cree que este producto tiene una de las dos formulas estructurales que se muestran a continuación, o puede ser una mezcla de ambos compuestos:



La actividad insecticida de este nuevo compuesto se compaó con la del aducto original H-C-A, usando el método de



196613

Peet-Grady en gran grupo descrito en relación con el producto
obtenido en el Ejemplo 1. Una solución al 0,1% de H-C-A en
Deobase, conteniendo 1% de Lethane 384 Special como agente de
atontamiento, dió una muerte en 24 horas (de moscas) de 10%;
5 la misma concentración del nuevo derivado mono-bromo (Ejemplo
2), dió una muerte de 18%.-

E J E M P L O III.

Preparación de difluro de H-C-A.

10 A 72 grs. de fluoruro de hidrógeno líquido anhidro
contenido en una bomba de acero inoxidable enfriada a la tem-
peratura de un baño de petróleo dióxido de carbono sólido se
le añaden 79 grs. de dióxido de plomo seco y una solución de
15 102 gr. de H-C-A en 150 mls. de cloroformo anhidro. La bomba
se cierra, se coloca en un sacudidor y se deja que se calien-
te hasta la temperatura ambiente mientras se agita. Después
de agitar durante una hora aproximadamente a la temperatura
ambiente, la temperatura se eleva a 50-60^o C durante un pe-
río de 3 horas. Después de evacuar el fluoruro de hidróge-
20 no en exceso el contenido de la bomba se vierte sobre hielo
machacado y la mezcla resultante se neutraliza con bicarbona-
to sódico. La capa de cloroformo y los dos extractos en clo-
roformo se combinan, se lavan y se secan. La eliminación del
cloroformo deja un sólido céreo amarillo que se sublima en el
25 vacío. El sublimado se recristaliza desde metanol; esto sepa-
ra el H-C-A inalterado dejando el derivado difluro deseado en
las aguas madres. Estas últimas se evaporan, dejando el di-



1950

196613

fluoruro bruto y algo de H-C-A- inalterado. Este material se fracciona y el líquido viscoso amarillo claro que hierve entre 170 y 177° C., a 1 mm. Hg, se recoge.-

E J E M P L O IV.-

Cloración del aducto de Hexabromociclopentadieno-ciclopentadieno

Otros aductos de hexahalociclopentadieno pueden ser halogenados para producir compuestos análogos a los ejemplos anteriores. Así, el aducto equimolar de Diels-Alder de hexabromociclopentadieno y ciclopentadieno puede ser clorado para producir el cloruro de aducto, usando el siguiente procedimiento.-

Se hace pasar cloro durante un periodo de 10 horas dentro de una solución de reflujo de 18 grs., del aducto de hexabromociclopentadieno-ciclopentadieno en 100 mls., de tetracloruro de carbono. La solución de reacción se lava luego sucesivamente con una solución de bisulfito sódico, con una solución de bicarbonato sódico y con agua, y se seca sobre sulfato de magnesio anhidro. El disolvente se elimina en el vacío y el residuo semi-sólido que queda se recristaliza desde metanol. Se obtiene de este modo un producto cristalizado que se descompone a 79° C.

Análisis: C, 18,15%; H, 1,06%; Halógeno (como Cl), 43,66%. Calculado para $C_{10}H_6Br_6Cl_2$: C, 17,75%; H, 0,87%; Halógeno (como Cl), 41,93%.-

El producto es así la esperada dicloro adición del aducto del hexabromociclopentadieno-ciclopentadieno.-



19

196613

Al preparar los nuevos compuestos del invento descritos en los ejemplos que anteceden, la halogenación de los aductos de Diels-Alder, se efectúa por la adición directa del halógeno al doble enlace en el anillo de cinco miembros. También puede realizarse la halogenación, sin embargo, por los procedimientos, tales como por sustitución de hidrógeno por halógeno, sustitución de halógeno por halógeno, sustitución por halógeno seguida por adición, o adición de halógeno seguida por sustitución. Los ejemplos V a XI, inclusive, describen la preparación de compuestos por tales procedimientos.-

EJEMPLO V.-

(Sustitución de hidrógeno por halógeno)

Preparación de 1-bromo-H-C-A.

Una solución que contiene 339 grs. de H-C-A y 7,5 grs., de peróxido laurílico en 800 mls., de tetracloruro de carbono se coloca en un matríz de 2 litros, de tres bocas, equipado con un agitador de motor, termómetro y condensador de reflujo. En una solución de 7,5 grs. de peróxido de laurilo en unos 200 mls., de tetracloruro de carbono se pesan 18 grs., de bromo. La solución de H-C-A se calienta a 40-45º C., y la solución de bromo se añade lentamente en tal proporción que se mantenga la temperatura de la mezcla de reacción a 40-45º C.- La adición requiere una hora aproximadamente. Después de terminada la adición, la solución se somete a reflujo durante aproximadamente 1/2 hora. La solu-



ción se lava luego con un exceso de solución de bisulfito
sódico (para eliminar el bromo en exceso), luego con agua,
y se seca primero sobre CaCl_2 y luego sobre sulfato de mag-
nesio anhidro. El disolvente se separa en el vacío y el re-
siduo se destila. El material que se recoge a $130-132^\circ \text{C}.$,
a $0,1 \text{ mm.}$, es el producto deseado. Es líquido cuando se re-
coge, pero puede solidificar a la temperatura ambiente.-

Análisis: C, 27,65%; H, 1,36%; halógeno (como Cl),
59,75%; peso molecular, 426. Calculado para $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Cl}_6\text{Br}$: C,
28,7%; H, 1,2%; Halógeno, (como Cl), 59,3%, peso molecular,
418.-

Así, el compuesto es el deseado 1-bromo-H-C-A.
tiene poderosas propiedades insecticidas. Cuando se ensaya
contra la mosca doméstica por el método Peet-Grady y en gran
grupo descrito en el ejemplo I, un 0,025% en peso del nuevo
compuesto dió una muerte en 24 horas de 53%, contra una muer-
te en 24 horas de 10% para una concentración de 0,1% del
aducto horiginal H-C-A. Como antes, ambos tóxicos se usaron
en soluciones en Deobase que contenían 1% (en volúmen) de
Lethane 384 Special como agente atontador.-

EJEMPLO VI.-

(sustitución de nitrógeno por halógeno)

Preparación de monoclora de H-C-A.-

Una solución que contiene 34 grs. de H-C-A, 0,24
grs., de peróxido de benzoilo y 34 grs., de cloruro de sulfu-
rilo en 75 mls., de tetracloruro de carbono se somete a re-



196613

flujo durante 25 horas. Siguiendo a esto, el disolvente se elimina en el vacío y el producto se destila. El material que hierve a 141-142º C., a 0,2 mm., se recoge; es un líquido viscoso.-

5 Análisis: C, 32,17%; H, 1,83%; Cl, 65,71%; peso molecular, 359. Calculado para $C_{10}H_5Cl_7$: C, 32,17%; H, 1,35%; Cl, 66,50%; peso molecular, 373.-

El producto es, así, un derivado monocloro en sustitución de H-C-A.-

E J E M P L O V I I . -

(sustitución de halógeno por halógeno)

Preparación de 1-yodo-H-C-A.-

15 A una solución de 8,4 grs., de yoduro sódico en 48 grs., de acetona se le añaden 15,7 grs., de 1-bromo-H-C-A del ejemplo V, contenidos en 30 mls., de acetona. La precipitación del bromuro sódico comienza casi enseguida. La mezcla, agitada ocasionalmente, se mantiene en la oscuridad durante 24 horas, y luego se lleva sobre un filtro. La recuperación del bromuro sódico es casi igual a la predicha por la teoría. La mayor parte de la acetona se elimina del filtrado en el vacío y al residuo se le añade hexano suficiente para llevar todo el material a solución. La solución en hexano se lava con solución diluída de bisulfito sódico y luego se
20 seca sobre sulfato de magnesio anhidro.- El hexano se elimina luego en el vacío y el producto resinoso pardo que queda se cristaliza desde etanol 95% haciendo que se disuelva a la
25



196613

temperatura ambiente y enfriando luego la solución a -50 C.,
El producto amarillo cristalizado así obtenido funde a 750 C.
Se obtiene una segunda recogida por concentración de las
aguas madres en el vacío a una temperatura inferior a 300 C.-

5 Análisis: C, 26,3%; H, 1,18%; halógeno (como Cl),
51,15%. Calculado para C₁₀H₅Cl₆I: C, 25,8%; H, 1,08%; haló-
geno (como Cl); 53,3%.-

Así, el material es un mono-yodo H-C-A.-

E J E M P L O V I I I . -

(sustitución de halógeno por halógeno)

Preparación de 1-cloro-H-C-A.

Una solución de 20 grs., de 1-bromo-H-C-A, del
ejemplo V en 75 moles de etanol se coloca en un matríz de 2
bocas de 500 mls., equipado con agitador de motor y un con-
densador de reflujo y se le añaden 75 grs., de gel de clo-
ruro de plata que ha sido lavado a fondo con etanol. La mez-
cla, que está sufriendo agitación, se somete luego a reflu-
jo suave durante 8 a 10 horas. Se protege de la luz, a tra-
vés del curso de la reacción, por un blindaje apropiado. Al
final del periodo de reacción indicado (después de reposar
durante la noche, si es conveniente), la mezcla se lleva so-
bre un filtro y el filtrado se trata de nuevo con cloruro de
plata nuevo. Este proceso se repite hasta que una parte ali-
cuota del filtrado alcohólico deja de dar la prueba del bromo
después de fusión de sodio. La mayor parte de la solución
alcohólica se filtra luego, el alcohol se expulsa por desti-



196613

lación, y el residuo se fracciona en el vacío para separar el producto deseado.-

EJEMPLO IA.-

5 (sustitución con halógeno seguida por adición)

Preparación de una mezcla de dihidruro de 1-clorooctacloro-
diciclopentadieno y dihidruro de 1-bromo octacloro-diciclopentadieno.-

10 En una solución mecánicamente agitada, sometida a reflujo, de 47,7 grs., de 1-bromo-H-C-A, en 100 mls., de tetracloruro de carbono, se hace pasar cloro gaseoso en proporción tal que se le haga quedar completamente absorbido. La introducción de cloro se continua durante 6 horas, durante parte de cuyo tiempo se desprende bromo. A la mezcla caliente se le añaden luego 200 mls., de tetracloruro de carbono y la base orgánica se lava sucesivamente con solución diluida de bisulfito sódico y con agua y luego se seca sobre cloruro de calcio. La solución resultante se concentra a un volúmen de unos 100 mls., y luego se enfría a 00 C. Esto determina la precipitación del producto deseado. La ulterior concentración de las aguas madres, seguida por enfriamiento, da como resultado el aislamiento ulterior de material cristalizado. Tres recrystalizaciones del material primariamente obtenido dan una pequeña cantidad de material que funde a 1952 C.-

25 Análisis: C, 25,32%; hidrógeno, 1,1%; halógeno (como Cl), 67,73%. Calculado para $C_{10}H_5Cl_9$: C, 27,03%; H, 1,13%; halógeno (como Cl), 71,81%. Calculado para $C_{10}H_5Cl_8Br$:



C, 24,58%; H, 1,03%; halógeno (como Cl), 65,33%.-

Por estos datos puede deducirse que el producto obtenido es una mezcla que contiene aproximadamente 33,5 moles por ciento de dihidruro de 1-cloro y 66,5 moles por ciento de 1-bromo octablorodociclopentadieno.-

5 El producto es un insecticida muy potente. Cuando se ensaya contra la mosca doméstica por el método de Peet-Grady en gran grupo, antes descrito, una concentración de 0,025 por ciento del nuevo producto dió una muerte en 24 horas de 70%, en comparación con una muerte de un 10% con una concentración al 0,1% del aducto original H-C-A.-

10 E J E M P L O X.-

(sustitución con halógeno seguida por adición)

15 Preparación de 1-bromo-2,3-dicloro-H-C-A.-

En una solución de 21 grs., de 1-bromo-H-C-A, y 30 grs., de pentacloruro de antimonio anhidro en 100 ml., de tetracloruro de carbono, contenida en un matraz de tres bocas, equipado con agitador de motor, condensador de reflujo y tubo de admisión de gas, se hizo pasar cloro gaseoso durante un periodo de siete horas, manteniendo una agitación vigorosa. La mezcla de reacción se vierte luego en una mezcla de hielo y agua para eliminar el pentacloruro de antimonio; el hidróxi-
do de antimonio precipitado se lleva a solución con ácido clorhídrico concentrado y la fase orgánica se separa, se lava sucesivamente con solución diluida de bisulfito sódico y agua y se seca sobre cloruro de calcio. El disolvente se separa



1951

196613

en el vacío, y el residuo, después de enfriamiento, solidifica. Se recristaliza desde solución en metanol (y se trata con un carbón decolorante mientras está en solución. Los cristales blancos así obtenidos funden entre 112-115° C.-

5 Análisis: C, 24,49%; H, 0,99%; halógeno (como Cl), 65,36%; peso molecular, 467. Calculado para $C_{10}H_5Cl_6Br$: C, 24,58%; H, 1,03%; halógeno (como Cl), 65,29%; peso molecular, 488,7.-

10 El compuesto es, así, el esperado 1-bromo-2,3-dicloro-H-C-A.-

EJEMPLO XI.-

(Adición de halógeno seguida por sustitución).

15 Preparación del aducto clorado de hexaclorociclopentadieno y metilciclopentadieno.-

20 En una solución de 17,6 grs., del aducto de hexaclorociclopentadieno con metilciclopentadieno en 70 mls., de tetracloruro de carbono mantenida a su temperatura de reflujo se hace burbujear lentamente una corriente de cloro gaseoso hasta que las pesadas consecutivas no indiquen ya ganancia de peso. La solución se lava luego sucesivamente con agua, bisulfito sódico y, de nuevo, con agua, y se seca sobre sulfato cálcico anhidro. El disolvente se elimina por destilación y el producto se aísla luego por destilación en vacío a baja presión; se aísla el material que hierve a 150-159° C., a 1-2,7 mm., Hg.-

25 Análisis: C, 29,34%; H, 1,78%; Cl, 69,23%; peso



196613

molecular, 413. Calculado para $C_{11}H_8Cl_8$: C, 31,13%; H, 1,89%; Cl, 66,98%. Calculado para $C_{11}H_7Cl_9$: C, 28,79%; H, 1,53%; Cl, 69,68%.-

5 Por estos datos puede calcularse que el producto obtenido es una mezcla que contiene aproximadamente 80 mls por ciento de dihidruro de clorometil y 20 moles por ciento de metil-octaclorodidiciclopentadieno.-

10 El producto posee marcadas propiedades insecticidas. Cuando se ensaya contra la mosca doméstica por el método de Feet-Grady en gran grupo, antes descrito, dió una muerte en 24 horas de 99% cuando se usó en una concentración de 0,5%, al paso que se obtuvo una muerte de solo 36% con una concentración del 1% del aducto original usado en la preparación.-

EJEMPLO XII.-

Preparación del dicloruro del aducto de hexaclorociclopentadieno e isopreno.-

20 Otro interesante derivado halogenado de un aducto de Diels-Alder de un hexahalociclopentadieno es el dicloruro del aducto de hexaclorociclopentadieno e isopreno.-

25 Una solución de 4,5 grs., de (1,4,5,6,7,7-hexacloro-3-isopropenil- Δ -5-bicicloheptano (1,2,2)) el aducto de hexaclorociclopentadieno-isopreno en 18 mls., de tetracloruro de carbono se coloca en un matrás de 3 bocas provisto de tubo de admisión de gas, agitador de motor y condensador. Se hace pasar ~~cloro~~ en la solución bien agitada y en reflujo durante un periodo de 5 horas. Al final de este tiempo, el disolvente



196613

elimina y el producto se destila en el vacío; se recoge el material que hierve desde 150-160° C., a 1,4 mm., Hg.-

Análisis: Cl, 68,68%; Calculado para $C_{10}H_8Cl_8$: Cl, 68,88%.-

5 El material es, así, el esperado producto de la dicloro-adición del aducto original. El producto es un insecticida que el aducto de partida. Cuando se ensaya contra la mosca doméstica por el método de Peet-Grady en gran grupo, antes descrito, el aducto original requería una concentración de 1% para dar una muerte en 24 horas de 20%, al paso que el
10 producto clorado dió una muerte de 10% con una concentración de sólo un veinteavo de la citada, o sea, de 0,05%.-

Será evidente para los técnicos que el invento puede ser utilizado para preparar muchos otros aductos halogenados de Diels-Alder de hexahalociclopentadienos y dienofilos
15 distintos de los específicamente descritos más arriba. La gran variedad de ejemplos citados, sin embargo, demuestra la amplia posibilidad de aplicación y versatilidad de los principios básicos del invento.-

20 Los muchos nuevos compuestos que pueden prepararse ahora como resultado del invento son tan variados en su naturaleza como para tener muchas aplicaciones en la industria, agricultura y en las artes. Como ya se ha indicado, muchos de ellos tienen utilidad como agentes de actividad insecticida
25 que poseen las ventajas de la gran toxicidad y de un coste de producción relativamente bajo, además de otras propiedades que los hacen particularmente valiosos en ese terreno. Pueden



1951

196613

utilizarse en todas las formas típicas en que se usan otros insecticidas, tales como, por ejemplo, en forma de polvo, pulverizaciones en aceite, aerosoles, emulsiones acuosas etc., y pueden aplicarse por cualesquiera medios calculados para utilizar sus propiedades insecticidas.-

Otros de estos productos del invento tienen utilidad como plastificantes en fórmulas de lacas, barnices, plásticos y similares. En tales aplicaciones, las propiedades ignífugas de estos compuestos son de gran ventaja como lo es también su bajo costo de producción. El elevado grado de solubilidad en una variedad de líquidos orgánicos, que muchos de ellos poseen, asegura su compatibilidad en muchos tipos de composiciones.-

Algunos de estos productos pueden resultar de utilidad, según es de esperar, en composiciones que requieran el uso de agentes pegajosos. Las ventajas que tienen los compuestos de estos tipos como plastificantes se extenderán también al campo de los agentes pegajosos.-

Los ejemplos de los compuestos del invento y los procedimientos de prepararlos y utilizarlos, que se han descrito en la memoria que antecede, se han dado con fines de ilustración, y no de limitación. Muchas otras modificaciones y ramificaciones se les sugerirán por sí mismas, naturalmente, a los técnicos, basadas sobre la amplia descripción del descubrimiento básico, se pretende que las mismas queden comprendidas dentro del alcance del invento, según queda definido en las reivindicaciones.-



1951

196613

- N O T A -

Los puntos de invención no propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los siguientes:

5 19.- Un método de formar una nueva composición de materia, caracterizado por halogenar un aducto de Diels-Alder de un hexahalociclopentadieno.-

 29.- Un método según se reivindica en el punto 19, caracterizado por el detalle de que la halogenación se efectúa por adición de halógeno a dicho aducto.-

 39.- Un método según se reivindica en el punto 19, caracterizado por el detalle de que la halogenación se efectúa por sustitución de hidrógeno o de halógeno por halógeno en dicho aducto.-

15 49.- Un método de formar una nueva composición de materia, caracterizado por halogenar, por ejemplo, bromar o clorar, el producto de la reacción de adición de ciclopentadieno y hexahalociclopentadieno.-

20 59.- Un método de formar una nueva composición de materia, caracterizado por someter un 4,5,6,7,8,8-hexahalo-3a,4,7,7a-tetrahidro-4,7-metanoindeno a una o más etapas de halogenación para unir así de otro a otros tres átomos



1951 : 196613

de halógeno a átomos de carbono en posiciones 1 a 3 de dicho metanoindeno, pero no para unir más de una de dichos átomos de halógeno a un átomo dado de dichos átomos de carbono en posiciones 1 a 3.-

5 62.- Un método según se reivindica en el punto 52, caracterizado por el detalle de que el compuesto de metanoindeno comprende 4,5,6,7,8,8-hexacloro-3a,4,7,7a-tetrahidro-4,7-metanoindeno.-

10 72.- Un método según se reivindica en el punto 62, para preparar 1.2,4,5,6,7,8,8-octacloro-3a,4,7,7a-tetrahidro-4,7-metanoindano, caracterizado por clorar el 4,5,6,7,8,8-hexacloro-3a,4,7,7a-tetrahidro-4,7-metanoindeno en la fase líquida con cloro a una temperatura inferior a unos 200° C., hasta que una cantidad sustancialmente equimolar de cloro haya reaccionado con dicho compuesto de indeno.-

15 82.- Un método según se reivindica en cualquiera de los puntos 12 a 42, 52 a 72, caracterizado por el detalle de que la halogenación o cloración se realiza en un disolvente para dicho compuesto indénico.-

20 92.- Un método según se reivindica en los puntos 72 u 82, caracterizado por el detalle de que la cloración se realiza a una temperatura desde aproximadamente la normal ambiente a unos 75° C.-

25 102.- Un método según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores 52 a 92, caracterizado por el detalle de que el compuesto indénico se prepara primero haciendo reaccionar hexaclorociclopentadieno con ciclopentadieno a



196613

una temperatura inferior a 200°C.-

119.- Un método según se reivindica en el punto 69, para preparar 1,4,5,6,7,8,8-heptacloro-3a,4,7,7a-tetrahidro-4,7-metancindeno, caracterizado por clorar el 4,5,6,7,8,8-hexacloro-3a,4,7,7a-tetrahidro-4,7-metancindeno en condiciones que efectúan una sustitución de un átomo de hidrógeno por un átomo de cloro en dicho compuesto indénico.-

129.- Un método de destruir insectos y otras formas de vida sensibles a insecticidas orgánicos, que comprende someter los insectos a la acción de la composición insecticida obtenida según el método de cualquiera de los puntos 1 a 11.-

139.- Un método de preparar nuevas composiciones de materia.-

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.-

La presente Memoria consta de veintitres hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.-

2 JUN. 1952

Madrid,

P. A.
Alberto de Elzaburo
Por Poder.