

P - 10.891.-

Nº 22.745 - Case 1 - Serial
Nº 795.140; 45.573 y 63.626.

208860

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



208860

20 ABR. 1953

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de ARVEY CORPORATION, entidad norteamericana,
establecida en 330 E. Grand Avenue, Chicago, Illinois,
Estados Unidos de América, por:

" UN PROCEDIMIENTO DE PREPARAR NUEVAS COMPO-
SICIONES DE MATERIA Y COMPOSICIONES INSECTICIDAS QUE LAS
CONTIENEN ".-

El presente invento se refiere a nuevas com-
posiciones de materia de una toxicidad inesperadamente
elevada para la vida de insectos.

Más en especial, el presente invento se re-
fiere a un grupo de hidrocarburos policíclicos halogenados

5

20 8860



5 y a derivados de los mismos, que no solamente muestran una actividad insecticida inesperadamente alta, sino que además tienen un grado sorprendentemente elevado de estabilidad frente a reactivos que normalmente degradan rápidamente los insecticidas halogenados hasta ahora conocidos, y se refiere igualmente a los métodos de producción de estas nuevas composiciones.

10 En los últimos años han sido descubiertos cierto número de hidrocarburos halogenados o de derivados de hidrocarburos simples, que poseen en alto grado la propiedad de ser tóxicos para varias formas de la vida de los insectos. Todas estas materias contienen átomos halógenos, algunos de los cuales son lábiles en presencia de alcalinidad. La pérdida de halógeno en estas circunstancias, bien sea por reacciones substitutivas o por deshidrohalogenación, 15 deja la molécula orgánica alterada con su actividad insecticida o bien pronunciadamente disminuida o destruida por completo.

20 Por completo inesperadamente, por lo tanto hemos hecho ahora el sorprendente y original descubrimiento, de que puede prepararse un grupo de nuevos compuestos halogenados, que a la vez que poseen un grado muy alto de actividad insecticida, tienen sus átomos de halógeno tan firmemente unidos como para hacerlos estables en condiciones de alcalinidad que producen en las materias insecticidas halogenadas antiguas, la pérdida de halógeno y, simultáneamente, 25 la pérdida de actividad.

Estas nuevas composiciones de nuestro invento

208860



son aquellas que poseen el esqueleto de carbono básico de una serie de no más de cinco anillos de biciclo-(2.2.1)-heptano fundidos linealmente, ocurriendo la fusión a través de los puentes de átomos de dos carbonos de los anillos bicíclicos, para producir una estructura que contiene dos anillos de átomos de cinco carbonos terminales. Nuestro invento será ilustrado mejor con referencia a las fórmulas planas estructurales I a XXI de los dibujos adjuntos. El esqueleto de átomo de carbono básico es, por lo tanto, el ilustrado por la fórmula I.

Nuestras nuevas composiciones se caracterizan por los siguientes detalles estructurales únicos en su género. De los dos anillos de carbono terminales de cinco miembros, uno contiene un doble enlace en el puente de átomo de dos carbonos no fundido y lleva en sus átomos de carbono únicamente átomos de halógeno, que generalmente, pueden ser de una sola especie o pueden comprender átomos de más de una especie de halógenos; los halógenos así presentes, son preferiblemente cloro o bromo: el anillo de átomos de carbono terminal de cinco miembros restante, contiene por lo menos un componente monovalente unido a cada uno de los dos átomos de carbono del puente de átomo de dos carbonos no fundido.

Mientras la descripción anterior de nuestros nuevos compuestos caracteriza al segundo anillo terminal de cinco carbonos como conteniendo por lo menos un componente monovalente ligado a cada uno de los dos átomos de carbono del puente de átomo de dos carbonos no fundido, puede en

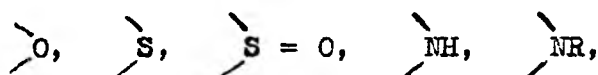


5 realidad tener dos de estos componentes monovalentes ligados a cada uno de dichos dos átomos de carbono. Estos dos átomos de carbono pueden también estar unidos por un doble enlace en lugar de por un enlace simple tan sólo; en este caso, naturalmente, cada uno de ellos llevaría adicionalmente tan solo un único componente monovalente.

10 Los dos átomos de carbono del puente de átomos de dos carbonos, que forman parte del segundo anillo terminal de átomo de cinco carbonos, pueden llevar también un componente epatómico; en este caso habría a su vez únicamente un componente monovalente ligado a cada uno de los átomos de carbono del puente del átomo de dos carbonos.

15 El término "componente epatómico" empleado más arriba, se limita genéricamente al átomo de oxígeno epóxido, al átomo de azufre similarmente ligado, y al átomo de imino nitrógeno de enlace similar. Incluye, por tanto, los siguientes átomos y grupos ilustrados, cuando están ligados a cada uno de dos átomos de carbono adyacentes, que se encuentren en una cadena de átomos de carbono o en una estructura anular:

20



25 siendo empleado aquí R para representar cualquiera de los átomos o radicales monovalentes, que, según es bien sabido por los prácticos en la materia, pueden ser ligados a tales átomos de azufre y de nitrógeno, tales como por ejemplo, los grupos alcohol, los grupos arilo, y muchos otros grupos si-

208860

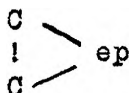


milares, incluyendo, naturalmente, sus derivados no saturados y sustituidos.

Con objeto de la representación genérica en fórmulas estructurales, el grupo epatómico será designado por



ligado siempre a dos átomos de carbono adyacentes, como sigue:



Estos nuevos compuestos de nuestro invento pueden igualmente representarse por la fórmula estructural II, en la cual X representa un átomo de halógeno, "n" tiene un valor entero de 0 a 3, ambos inclusive, y "m" y "p" tienen cada uno de ellos un valor entero de 0 a 4, ambos inclusive, Y y Z han sido elegidos independientemente del grupo de átomos y radicales monovalentes que consiste en -H, -R, -Cl, -Br, -I, -OH, -OR, -SH, -SR, -NH₂, -NHR, -N(R)₂, -N(R)₃⁺, R-C^O-, R-C-O-, -COOH, -COOR ó -C = N, y "a" y "b" representan enlaces ligados a átomos y radicales monovalentes elegidos del grupo arriba definido o mutuamente. Cuando "a" y "b" estén ligados mutuamente, habrá que introducir, naturalmente, un segundo enlace doble en la estructura anular policíclica mostrada.

En el grupo de átomos y radicales expuesto más arriba, R representa un radical de hidrocarburo saturado, un radical de hidrocarburo no saturado, un derivado sustituido de un radical de hidrocarburo o un derivado sustituido

20 88 60



1953

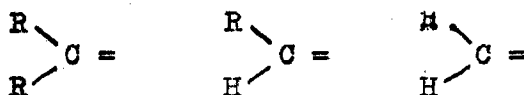
de un radical de hidrocarburo no saturado. R^1 y R^2 en la fórmula estructural mostrada, pueden representar uno o más átomos de halógeno, o uno o más radicales sustituyentes, según se definió más arriba para R, que pueden estar ligados a átomos de carbono que formen los anillos indicados de la estructura mostrada.

Por motivos de simplicidad, los sustituyentes en los ciclos o anillos pentacarbonos, que no sean el anillo terminal completamente halogenado, han sido representados por el símbolo R_m^1 y R_p^2 , donde m y p pueden fluctuar entre un valor entero de 0 a 4, ambos inclusive. Más de uno de estos sustituyentes de tipo R pueden estar presentes ligados a los átomos de carbono del ciclo pentacarbono, definiéndose el número de grupos así ligados por los valores enteros de m y p. Por lo tanto, los valores de m y p definen el número de sustituyentes en cada ciclo. Como en estos anillos cada átomo de carbono ha de estar ligado o bien a un sustituyente, según acabamos de definir, o bien a un átomo de hidrógeno, el número de átomos de hidrógeno que quedan ligados a átomos de carbono en cada anillo pentacarbono viene dado por el valor de $(4-m)$. Estos grupos de tipo R pueden proceder del empleo de ciclopentadienos sustituidos en la preparación de dienofilos policíclicos, de los cuales pueden considerarse derivadas nuestras nuevas composiciones de materia, como resultado de reacciones de halogenación, o como resultado de otras reacciones empleadas para introducir tales grupos en el anillo pentacarbono considerado.

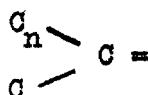
En la fórmula citada, los símbolos G y T pueden



representar también uno o más sustituyentes elegidos del grupo consistente en H, átomos de halógeno, y R. R se emplea aquí en el mismo sentido que anteriormente se ha definido, e incluye un radical alcohilideno o cicloalcohilideno saturado o sin saturar, o un derivado sustituido de estos. Por radical alcohilideno se entiende un radical del tipo general



donde R se emplea en su sentido previamente definido. Un radical cicloalcohilideno es uno de la estructura



donde "n" adopta cualquier valor entero deseado mayor que uno o igual a uno.

Los sustituyentes del tipo alcohilideno y cicloalcohilideno pueden proceder del empleo de fulvenos en la preparación de los dienofilos policíclicos, de los cuales pueden considerarse derivadas nuestras nuevas composiciones de materia. Otros miembros del grupo pueden derivarse del mismo modo que se ha descrito anteriormente para R¹ y R².

Estos nuevos y notables compuestos, que nosotros hemos descubierto, se preparan rápida y sencillamente por diversidad de maneras. Muchos de ellos pueden hacerse con la mayor facilidad por medio de la síntesis de los dienos de Diels-Adler, empleando un hexahalociclopentadieno y un dienofilo policíclico adecuado, tal como un biciclohepteno,

208860



5 bicicloheptadieno, tetraciclododeceno, un tetraciclododeca-
dieno, incluso derivados de los dienofilos dienicos que ten-
gan un componente epatómico, como generadores. Los dien-
filos policíclicos diénicos, tales como a los que aquí nos
referimos, han sido expuestos en otra solicitud de patente.

10 Los compuestos que contienen componentes epa-
tómicos pueden obtenerse también fácilmente mediante reac-
ción de las halohidrinas y dihaluros aquí expuestos con re-
activos apropiados y por reacción de los dienos polihalo
policíclicos aquí descritos con reactivos apropiados, según
se ilustrará a continuación.

15 La síntesis de los dienos puede realizarse con
la mayor sencillez, encerrando los generadores en un reactor
adecuado, capaz de resistir presiones de 5 a 10 kgs. por
cm² y calentando la vasija y su contenido a una temperatura
que no exceda de 225° C. durante un periodo de una a veinte
horas.

20 La exposición de las condiciones reactivas que
acabamos de hacer, es de hecho una enumeración de las con-
diciones más fuertes que tienen que emplearse para la sínte-
sis de las nuevas composiciones de materia, que hemos des-
cubierto. En la mayoría de los casos, las reacciones se
efectúan rápidamente y bien a temperaturas entre 80° - 150°
C., y a presiones tan sólo ligeramente más elevadas que la
25 atmosférica. Efectivamente, es la presión del vapor del
generador de punto de ebullición más bajo la que determina
la presión de trabajo, y cuando el punto de ebullición de
dicho generador se halla por encima de los 80° C., la sínte-

20 88 60



sis puede llevarse a cabo corrientemente a la presión atmosférica. Como es natural, si el reactivo policíclico hierve a la gama de temperatura en que se efectúa la reacción, hay que adoptar medidas para su reflujo.

5 Estos nuevos hidrocarburos clorados y derivados de los mismos de nuestra invención, pueden prepararse también en presencia de disolventes adecuados. Por lo general, las reacciones de disolución requieren un periodo de tiempo más largo que las reacciones efectuadas en ausencia
10 de disolvente. Existe, no obstante, alguna ventaja, que se deriva del hecho de que la reacción y la temperatura de la misma, pueden ser controladas algo más fácilmente al usarse un disolvente.

15 Puede emplearse una amplia variedad de disolventes en la obtención de estos preparados. La rapidez de la reacción será la máxima, si el disolvente elegido tiene un punto de ebullición superior a los 80° C. Pueden elegirse para tal fin ventajosamente el clorobenceno, el xileno y el éter dibutílico, etc. Si se desea, no obstante, pueden emplearse también sustancias como el benceno, el tolueno,
20 el alcohol butílico, el dioxano, etc., y costa, naturalmente, del tiempo de la reacción.

25 Por lo general, en la mayoría de los casos puede llevarse a cabo convenientemente la síntesis de Diels-Adler, empleando cantidades sustancialmente equimolares de cada uno de los generadores. No obstante, al emplearse un dienófilo diénico policíclico, hemos comprobado que es ventajoso emplear por lo menos dos moles del dienófilo policí-

208860



5 clico por mol de dieno, y frecuentemente, en emplear incluso un exceso molar mayor del generador dienofílico. El motivo de efectuar las reacciones de este modo, proviene del hecho de que cada molécula del dienofilo policíclico es capaz de reaccionar con dos moléculas de dieno; por lo tanto, a no ser que el dienofilo esté presente en exceso, el producto re-
10 sultante de la reacción es una mezcla del mono- y del diaducto del dienofilo con el dieno. Hemos comprobado, no obstante, que si el dienofilo diénico está presente por lo menos en un exceso molar, la formación del producto de la reacción con dos moles de dieno es reprimida en tal grado, que no se forma más de aproximadamente un 5% de dicho diaducto.

EJEMPLO I.

20 Cantidades equimolares de biciclo-(2.2.1)-2-heptano y hexaclorociclopentadieno se calientan juntas durante cinco horas a 115° C., dejándose reposar a continuación durante aproximadamente 16 horas. El líquido viscoso que se obtiene de este modo, se enfría bruscamente para producir la cristalización, separándose el sólido de la masa
25 ransosa que resulta de este tratamiento, por medio de filtración. La recristalización desde metanol caliente del sólido oleoso así preparado, produce cristales blancos de hexaclorotetraclododeceno con punto de fusión a 77-78° C.

Análisis: Calculado para $C_{12}H_{10}Cl_6$: Cl, 57,98%.
Hallado: Cl, 58,14%, 58,21%.

El compuesto así obtenido es hexaclorotetraci-

208860



clododeceno (1,2,3,4,10,10-hexacloro-1,4,4a, 5,6,7,8,8a-octahidro-1,4,5,8-dimetanonaftaleno), que presumimos está correctamente representado por la fórmula estructural plana III.

5 El hexaclorotetraciclododeceno puede prepararse también en presencia de un disolvente.

E J E M P L O II.

10 Puede producirse hexahalohexacicloheptadeceno de manera muy similar. En este caso el generador dienofílico es el tetraciclododeceno, un hidrocarburo del que no se ha dado cuenta hasta ahora. Este hidrocarburo resulta de la adición de un mol de ciclopentadieno a un mol de bi-
15 ciclo-(2.2.1)-2-hepteno en una reacción del tipo Diels-Adler, y puede recuperarse fácilmente de las fracciones de ebullición más alta del material preparado de acuerdo con el procedimiento de Josbel y Butz (loc.cit.). El material empleado hervía a 102° C. a una presión de 15 mm. de mer-
20 curio.

Una mezcla de tetraciclododeceno y hexaclorociclopentadieno que contenga un exceso molar de un 10% del primero, se calienta a 160° C. durante dos horas y media. Al enfriarse, se solidifica el producto bruto. Este sólido,
25 recristalizado dos veces desde hexano caliente, proporciona cristales blancos que funden entre 173 - 175° C.

Análisis: Calculado para $C_{17}H_{16}Cl_6$: Cl, 49,13%.
Hallado: Cl, 49,98%, 49,90%.

20 88 60

20



El compuesto así obtenido es el hexaclorohe-
xacicloheptadeceno, representado al parecer correctamente
por la fórmula estructural plana IV.

5 Mientras que los compuestos puros pueden pre-
pararse de acuerdo con los procedimientos ilustrados en los
ejemplos I y II, no es en realidad necesario hacerlo así
para obtener un material insecticida superior. Hemos compro-
bado, que la composición obtenida al hacer reaccionar un
10 hexahalociclopentadieno con el material en bruto derivado
del tratamiento de etileno con ciclopentadieno, con dicit-
clopentadieno o con una mezcla de ambos, de acuerdo con el
método de Joshel y Butz (loc.cit.) o con el de Thomas (Ind.
and Eng. Chem. 36, 310-11, (1.944)). La composición así ob-
tenida posee todas las propiedades deseables enumeradas y
15 es esencialmente equivalente en poder insecticida al mate-
rial del ejemplo I.

E J E M P L O III.-

20 Se mezcla hexaclorociclopentadieno (80 gr. 10%
de exceso) y 5-acetoxibiciclo-(2.2.1)-2-hepteno (40 gr.), y
se calienta la mezcla a 150° C., removiendo de vez en cuando
durante un periodo de dos horas y media. Al enfriarse, se
solidifica la mezcla. Este sólido se disuelve en hexano
25 hirviente (alrededor de 400 ml.); la solución resultante se
trata con un carbón animal decolorante, y se enfría. Se ob-
tienen así cristales blancos, que separados por medio de
filtración y secados, funden a 170-172° C.

20 8860

20



Análisis: Calculado para $C_{14}H_{12}Cl_6O_2$: Cl, 50,2%
Hallado: Cl, 51,6%. El compuesto así obtenido es 6-acetoxi-
hexaclorotetraciclododeceno, presumiblemente representado
en forma correcta por la fórmula estructural plana V.

E J E M P L O IV.

10 Acetoxihexaclorotetraciclododeceno (Ejemplo
III) (27,0 gr.) es puesto en suspensión en una solución com-
puesta de 100 ml. de una solución acuosa al 5% de hidróxido
sódico y 110 ml. de etanol al 95%, refluyéndose la suspen-
sión así obtenida durante treinta minutos. Al cabo de este
tiempo se vierte la solución resultante en 300 ml. de agua,
extrayéndose la solución diluida con éter. El otro extrac-
15 to es lavado con agua, secado sobre sulfato sódico anhidro,
separándose el éter mediante evaporación, con lo que queda
un residuo sólido. Este residuo, una vez recristalizado
desde heptano hirviente, proporciona cristales de hidroxii-
hexaclorotetraciclododeceno, que funden entre 132-134° C.

20 Análisis: Calculado para $C_{12}H_{10}OCl_6$: Cl, 55,6%.
Hallado: Cl, 54,1%.

El compuesto así obtenido es 6-hidroxihexaclo-
rotetraciclododeceno, representado presumiblemente en forma
correcta por la fórmula estructural plana VI.

25

E J E M P L O V.

Cinco gramos de 6-hidroxihexaclorotetraciclo-

208860



dodeceno y cinco gramos de pentacloruro de fósforo se añaden a 110 ml. de hexano, refluviándose la mezcla durante treinta minutos, al cabo de cuyo tiempo la suspensión casi se clarifica. Al terminar el período de reflujo, se enfría la mezcla y se vierte sobre 200 gr. de hielo. Se deja entonces la mezcla a un lado, hasta que el hielo se ha fundido, y se separa entonces la capa de hexano. La capa acuosa se extrae una vez con hexano nuevo caliente, se combinan los extractos en hexano, se enfrían, se secan y se evaporan hasta un volumen de 20 ml., después de lo cual se obtiene heptaclorotetraciclododeceno cristalizado, el cual después de separado y secado, funde entre 152-153° C.

Análisis: Calculado para $C_{12}H_9Cl_7$: Cl, 61,9%.
Hallado: Cl, 61,0%.

El compuesto así obtenido es 6-clorohexaclorotetraciclododeceno, representado presumiblemente en forma correcta por la fórmula estructural plana VII.

El ejemplo VI ilustra la preparación de un derivado del tipo alcohol del hexaclorotetraciclododeceno. En este caso, el grupo sustituyente es un radical fenilo y el compuesto deseado se obtiene poniendo en reacción 5-fenilbicyclo-(2.2.1)-2-hepteno con hexaclorociclopentadieno. Como es natural, pueden prepararse también derivados similares, tales como por ejemplo dimetil-hexaclorotetraciclododeceno, trimetilhexaclorotetraciclododeceno, etilmetilhexaclorotetraciclododeceno, etc., partiendo de 5,6 dimetilbicyclo-(2.2.1)-2-hepteno, 5,5,6 trimetilbicyclo-(2.2.1)-2-hepteno, 5-etil-6-metil-bicyclo-(2.2.1)-2-hepteno, etc., en

208860

20



en calidad de generador dienofílico.

E J E M P L O VI.

5 Hexaclorociclopentadieno (42,0 gr.) y 5-fenil-
biciclo-(2.2.1)-2-hepteno (25,0 gr.) se mezclan y se calien-
tan en un baño de aceite a 135-140° C. durante un periodo
de cinco horas. El producto bruto de la reacción se enfría
y fracciona en el vacío. Se obtiene el fenilhexaclorote-
10 traciclododeceno deseado, en la fracción que hierve entre
190 - 210° C., a 0,5 mm. de presión de mercurio. Este pro-
ducto en bruto se redestila y se recoge el material hirvien-
te entre 190 - 197° C. a 0,5 mm. Recristalizado desde pen-
tano, se obtiene el fenilhexaclorotetraciclododeceno en
15 forma de sólido cristalizado blanco, que funde entre 91 -
92,5° C.

Análisis: Calculado para $C_{18}H_{14}Cl_6$: Cl, 48,1%.

Hallado: Cl, 50,1%.

20 El compuesto así obtenido es 6-fenilhexaclo-
rotetraciclododeceno, representado presumiblemente en forma
correcta por la fórmula estructural plana VIII,

E J E M P L O VII.

25 A 750 gramos de biciclo-(2.2.1)-2,5-heptadieno
(8,16 moles) se añadieron 750 gramos (2,74 moles) de hexaclo-
rociclopentadieno (proporción molar: dieno es a dienofilo,
como 1 a 3), calentándose la mezcla durante un periodo de
16 - 18 horas a una temperatura entre 85-90° C. Como el die-
nófilo hierve a esta temperatura a 630 mm. de presión de
mercurio, el aparato debe estar previsto de medios para su

208860

20 ABR 1965



5 rerilujo. Al cabo de dicho tiempo, el exceso de dienófilo
fue separado por destilación y el jarabe viscoso resultante
sometido a nueva destilación bajo una presión de 20 mm. Hg,
calentando continuamente hasta que el material líquido en
10 el matraz alcanza la temperatura de 125° C. Esta última
operación separa algunas impurezas oleosas presentes en la
mezcla de la reacción. El residuo del matraz solidifica
al ser enfriado. El hexaclorotetraciclododecadieno en bru-
to así obtenido representa casi el peso teórico del produc-
to esperado, a base del dieno clorado empleado. Este produc-
to bruto fue destilado a alrededor de 1 mm. de presión Hg.
Se descartó una primera porción, hirviendo a una temperatu-
ra de vapor de 132° C. y de unos 39,0 gr. de peso, después
del cual, y mediante destilación rápida, se recogieron 786
15 gr. del producto entre 132 - 150° C. El destilado, que se
solidificó en el recipiente, se disolvió en una mezcla con-
sistente en un litro de acetona y 2,5 litros de metanol,
desde donde se recrystalizó. Por estos medios se obtuvieron
530 grs. de un sólido cristalino blanco, en forma de agujas,
20 separable por medio de filtración. El sólido funde a 104 -
104,5° C.

Análisis: Calculado para $C_{12}H_8Cl_6$: Cl, 58,30%.
Hallado: Cl, 58,29%.

25 El compuesto así obtenido es hexaclorotetraci-
clododecadieno, (1,2,3,4,10,10-hexacloro-1,4,4a,5,8,8a-he-
xahidro-1,4,5,8-dimetanonaftaleno), representado presumible-
mente en forma correcta por la fórmula estructural plana IX.
El hexaclorotetraciclododecadieno es en extremo soluble en

208860



la mayoría de los líquidos orgánicos.

E J E M P L O VIII.

5 A 600 gramos (2,2 moles) de hexaclorociclopentadieno se añaden 400 gramos (4,36 moles) de biciclo-(2.2.1)-2,5-heptadieno, refluándose la mezcla suavemente durante 16 horas. El dienofilo excedente se separa mediante destilación, primeramente a presión atmosférica y finalmente a 10 mm. de presión de Hg a una temperatura del reactor de 105° C. El sólido en bruto obtenido de este modo, pesó 808 gr. (100,6 % de la teoría a base del dieno clorado). Setecientos gr. de esta materia bruta fueron añadidos a unos 2.500 ml. de metanol caliente: de ellos, 39 gr. no entraron en solución, permaneciendo sin disolver en forma de residuo correoso, que se separó por filtración. La solución en metanol del sólido en bruto, depositó, al ser enfriada, cristales, que después de separados en un filtro, fueron recristalizados desde metanol puro. De esta segunda cristalización se obtuvo una primera cosecha de cristales blancos en forma de agujas, con un peso de 206 gr. Este producto fundió a 100,5 - 102°. Una mezcla de algo de este material con algo del producto del ejemplo VII, no mostró depresión alguna del punto de fusión.

20
25 El sólido correoso que quedó sin disolver cuando el hexaclorotetraciclododecadieno en bruto original fué añadido a metanol caliente y que fué separado por filtración, se trituroó con acetona. Este procedimiento proporcionó 12



gr. de un sólido infusible como residuo. Este sólido, recristalizado desde xileno hirviente, proporcionó un sólido infusible cristalino blanco.

Análisis: Calculado para $C_{17}H_8Cl_{12}$: Cl, 66,72%.
Hallado: Cl, 66,59%.

El compuesto así obtenido es dodecaclorohexa-cicloheptadecadieno, representado presumiblemente en forma correcta por la fórmula estructural plana X.

El diaducto de biciclo-(2.2.1)-2,5-heptadieno con dos moles de hexaclorociclopentadieno puede, naturalmente, prepararse en lo esencial cuantitativamente por reacción directa de un mol de hexaclorociclopentadieno con un mol de hexaclorotetradecilododecadieno.

El hexaclorotetradecilododecadieno puede prepararse también en presencia de un disolvente.

E J E M P L O IX.

Una mezcla de 11,8 gr. de 2,3-dicarbetoibiciclo-2,5-heptadieno y 14,3 gr. (5% de exceso molar) de hexaclorociclopentadieno fué calentada a 140-150° C. durante siete horas a presión atmosférica (aproximadamente 630 mm. de columna de mercurio). Después de enfriar, la mezcla de la reacción era un aceite muy viscoso, de color obscuro. Este material, triturado con etanol, proporcionó un sólido de color crema, el cual, después de cristalizado desde metanol, suministró 12,5 gr. de sólido blanco en forma de cristales aciculares que fundieron a 119° C.

20 8860

20



Análisis: Calculado para $C_{12}H_{14}O_4Cl_6$: 42,64%;
H, 2,78%; Cl, 41,96%. Hallado: C, 42,53%; H, 2,92%; Cl,
41,77%.

5 El compuesto así obtenido es dicarbetoixeha-
clorotetraciclododecadieno, representado presumiblemente en
forma correcta por la fórmula estructural plana XI.

E J E M P L O X.

10 Una mezcla equimolar de hexaclorociclopenta-
dieno y 5,5-diclorobiciclohepteno se calienta, a presión
atmosférica, durante un periodo de cuatro horas a 200° C.
Al cabo de este periodo se enfría la mezcla y se destila en
el vacío. Después de separar los materiales de partida sin
15 reaccionar, se obtiene el octaclorotetraciclododeceno de-
seado en la fracción que hierve entre 153-155° C. a 0,07 mm.
depresión de mercurio. Esta fracción destilada se recrís-
taliza desde acetona y el producto deseado se obtiene como
cristales blancos que funden entre 119-121° C.

20 Análisis: Calculado para $C_{12}H_8Cl_8$: Cl, 65,08%.
Hallado: Cl, 65,02%.

El compuesto así obtenido es 6,6-dicloro-hexa-
clorotetraciclododeceno, representado presumiblemente en
forma correcta por la fórmula estructural plana XII.

E J E M P L O XI.

A 182,0 gr. (0,5 ml.) de hexaclorotetraciclodo-



decadieno (ejemplo VII) disueltos en 250 ml. de tetraclo-
ruro de carbono y calentados a 65° C., se añadió a gotas y
removiendo, una solución de 80,0 gr. (0,5 mol.) de bromo en
150 ml. de tetracloruro de carbono. Se emplearon rayos ul-
travioleta para irradiar la solución reactiva con el fin de
5 iniciar la reacción. Después de terminar de añadir la so-
lución de bromo, se separó el disolvente por destilación.
El residuo oleoso así obtenido fué disuelto en heptano ca-
liente, se trató con carbón animal decolorante y se dejó
10 cristalizar desde el disolvente frío. Se obtuvo un rendi-
miento teórico de material con punto de fusión entre los 120
- 145° C. Una susiguiente cristalización fraccionada desde
el heptano, separó el producto de amplia fusión en dos frac-
ciones cristalinas, una de las cuales fundió a 171 - 172° C.
15 mientras la otra lo hizo a 151 - 152° C. El análisis elemen-
tal de estas dos materias es el mismo.

Análisis: Calculado para $C_{12}H_8Br_2Cl_6$: C, 27,42%;
H, 1,52%; peso molecular, 525. Hallado: C, 27,49%; H, 1,66%;
peso molecular, 524.

20 Los nuevos compuestos así obtenidos son dos de
los tres 6,7-dibromohexaclorotetraciclododecenos teórica-
mente posibles, que pueden obtenerse por bromación del hexa-
clorotetraciclododecadieno, y cada uno de ellos creemos
está correctamente representado por la fórmula estructural
25 plana XIII.

El trans-6,7-diclorohexaclorotetraciclododeceno
se prepara fácilmente de manera muy similar: la cloración
progresa para dar el trans-dicloruro estereoquímicamente

208860



puro.

E J E M P L O X I I .

5 Trans-6,7-dicloro-hexaclorotetraciclododeceno
con punto de fusión 146° C., (13,1 gr., 0,03 moles) fué
puesto en suspensión en una solución formada por 8,5 gr.
(0,15 moles) de hidróxido de potasio en 90 ml. de etanol al
95%, refluviéndose la mezcla durante un periodo de dos horas.
10 El haluro se disolvió lentamente en el disolvente caliente,
separándose cloruro sódico durante el periodo de reflujo.
Después de dos horas se enfrió la mezcla de la reacción y
la sal sólida fué separada en un filtro. El aceite obteni-
do después de separarlo del etanol, fué purificado de materias
15 inorgánicas mediante disolución en éter etílico. La evapo-
ración del éter dió 12,5 gr. de aceite bruto, que se desti-
ló. Se recuperaron así 9,8 gr. del producto purificado con
un punto de ebullición de 148-152° C. bajo 1,2 mm. absolu-
tos de columna de mercurio. El producto purificado, crista-
20 lizado a continuación desde etanol, proporcionó prismas con
un punto de fusión de 55 - 57° C.

Análisis: Calculado para $C_{12}H_7Cl_7$: C, 36,09%;
H, 1,77%; Cl, 62,15%. Hallado: C, 36,14%; H, 1,75%; Cl,
62,74%.

25 El nuevo compuesto así preparado es 6-cloro-
hexaclorotetracicloodecaedieno, que presumiblemente posee
la estructura representada por la fórmula XIV.

208860



20 ABR 6

E J E M P L O X I I I .

5 6,7-dibromohexaclorotetraciclododeceno (265
gr., 0,5 mol) y 280 gr. (5,0 moles) de hidróxido potásico
fueron disueltos en tres litros de alcohol isopropílico.
(Se emplearon los isómeros dibromo mezclados, del ejemplo
anterior.) La solución resultante fué refluída, removién-
do constantemente, durante 16 horas. Se enfrió a continuación
10 a temperatura ambiente, se separó el bromuro potásico pre-
cipitado en un filtro, y se separó el alcohol disolvente
por medio de destilación. El residuo oleoso resultante fué
recogido en éter, se lavó la solución de éter con agua y se
secó. Al separar a continuación el éter, quedó un residuo
oleoso, que se cristaliza desde metanol, proporcionando
15 cristales blancos que fundieron a 84 - 85° C. fueron obte-
nidos así ciento noventa gramos del producto puro (85% de
la teoría).

20 El nuevo compuesto así preparado es el espera-
do 6-bromohexaclorotetraciclododecadieno, que posee presu-
miblemente la fórmula estructural XV.

E J E M P L O X I V .

25 Hexaclorotetraciclododecadieno (58,4 gr. 0,16
mol) fué añadido a 340 ml. de una solución 0,5 ml. de ácido
perbenzónico (0,17 mol) en cloroformo, siendo disuelto por
torbellino. La solución de la reacción se calentó: se la
dejó reposar durante la noche, después de lo cual se compro-
bó por titulación iodométrica, que la reacción era práctica-

20 88 60



20 ABR 1953

mente completa. Se aisló el producto de la reacción, separando los ácidos orgánicos por medio de lavados alcalinos, y el cloroformo, por destilación en el vacío. El rendimiento de producto en bruto fué cuantitativo. La cristalización desde metanol proporcionó el compuesto puro en forma de agujas que funden a 176 - 177° C.

Análisis: Calculado para $C_{12}H_8OCl_6$: C, 37,83%; H, 2,12%; Cl, 55,84%. Hallado: C, 37,70%; H, 2,07%; Cl, 55,83%.

El compuesto así obtenido es 6,7-epoxihexaclorotetraciclododeceno (1,2,3,4,10,10-hexacloro-6,7-epoxi-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahidro-1,4,5,8-dimetanonaftaleno), que posee presumiblemente la fórmula estructural XVI.

E J E M P L O X V .

Treinta y seis gramos y medio de hexaclorotetraciclododecadieno fueron disueltos en 180 grs. de anhídrido acético. Cuarente gramos de peróxido de hidrógeno al 30% fueron añadidos a la solución agitada, la cual inicialmente, se hallaba a temperatura ambiente. La adición se completó a la media hora, subiendo la temperatura de la solución a 30° C. Después de la adición de algunos gramos de peróxido, se separaron cristales blancos. La mezcla fué agitada durante la noche; se mantuvo una temperatura de alrededor de 25° mediante refrigeración desde el exterior.

La filtración de la mezcla de la reacción rindió 13 gr. de cristales blancos con un punto de fusión de

20 88 60



163-167° C. Se obtuvo un producto adicional diluyendo el filtrado en agua, siendo cuantitativo el rendimiento total de producto bruto.

5

E J E M P L O X V I .

10

15

20

25

Hexaclorotetraciclododecadieno (2190 gr. 6,0 moles) fué disuelto en aproximadamente 400 ml. de benceno, añadiéndose a la solución, bien agitada y mantenida entre 45 - 50° C., 7,2 moles de ácido peracético en forma de solución al 70%. La reacción de epoxidación fué marcadamente exotérmica, regulándose la proporción de la adición de ácido peracético de modo que se evitará que la temperatura de la reacción excediera de 50° C. Se empleó una refrigeración externa de la mezcla de reacción con objeto de aumentar la proporción en que pudiera añadirse el ácido peracético, teniendo buen cuidado de evitar el bajar la temperatura de reacción por bajo de 45° C. La adición completa del ácido peracético requirió aproximadamente 120 minutos. A continuación de completa la adición, se agitó la mezcla de reacción durante aproximadamente 120 minutos para permitir la completa reacción de epoxidación. La mezcla de la reacción se mantuvo durante este periodo de consumación dentro de los límites de temperatura más arriba descritos. Se empleó un calentamiento externo en cuanto la rapidez de la reacción ya no era suficiente para mantener la temperatura requerida. Subsiguientemente al periodo de consumación de dos horas, la mezcla de la reacción fué destilada al vapor,

208860



mientras era agitada vigorosamente. El residuo de la destilación al vapor fué un fango espeso, que contenía el compuesto deseado en forma de sólido blanco finamente cristalino. Este fango fué agitado vigorosamente en un gran volumen de agua caliente, recuperándose el sólido separado en un filtro. Este sólido recuperado fué removido por segunda vez en una gran cantidad de agua caliente y vuelto a recuperar entonces en un filtro, y secado al aire. El compuesto epoxigen bruto, fué obtenido así con un rendimiento correspondiente a aproximadamente 90% del teóricamente posible. El producto en bruto fundió entre 150 y 175° C.

La purificación de este epóxido sólido en gruto se realizó mediante disolución en un mínimo de acetona caliente y tratando la solución resultante con carbón decolorante, que a continuación fué separado en un filtro. La solución filtrada resultante fué vertida lentamente en un gran volumen de agua hirviente, vigorosamente agitada, después de lo cual se eliminó el disolvente de acetona por evaporación y disolución en agua, y el epóxido deseado se depositó en forma de sólido muy finamente distribuido. Este sólido fué filtrado y secado al aire. El material así obtenido fundió entre 162 - 168° C. Tiene una actividad insecticida igual a la del 6,7-epoxihexaclorotetraciclododeceno químicamente puro.

E J E M P L O XVII.

Cinco gramos (0,075 mol) de peróxido de hidrógeno al 50% fueron añadidos a gotas y agitando vigorosamente, a 10 gr. (0,025 mol) de 6-cloro-hexaclorotetraciclododecadieno (preparado ilustrado en el ejemplo XII) disuel-

208860



5 tos en 22 gr. de anhídrido acético. La mezcla de la reac-
ción se puso lechosa después de añadir el peróxido y produ-
jo calor. Al cabo de una hora, la mezcla se tornó en una
solución clara y amarilla, de la cual se depositaron cristala-
les en el fondo del matríz. Se recogieron los cristales, se
lavarón con ácido acético y se secaron; se obtuvieron así
4,5 gr. de producto, que fundió a 140 - 145° C. La crista-
lización de este producto desde metanol, proporcionó el
compuesto puro en forma de prismas que funden a 148-149° C.

10 Análisis: Calculado para $C_{12}H_7OCH_7$: C, 34,70%;
H, 1,70%; Cl, 59,75%. Hallado: C, 35,22%; H, 1,87%; Cl,
60,78%.

15 El nuevo compuesto así obtenido es 6-cloro-6,7-
epoxihexaclorotetraciclododeceno, y posee presumiblemente
la fórmula estructural XVII.

E J E M P L O XVIII.

20 A una solución a temperatura ambiente de 50,5
grs. (0,114 mol) de 6-bromo-hexaclorotetraciclododecadieno
(preparado ilustrado en el ejemplo XIII) en 30 ml. de ben-
ceno, se añadieron agitando 21 ml. (0,2 ml.) de una solución
de ácido paracético al 9,6 M. (63% de peso). Se calentó
25 la mezcla de la reacción a una temperatura de 50° C., que
se mantuvo durante dos horas. Se siguió entonces agitando
durante la noche a temperatura ambiente.

Se recogió un sólido blanco que se había depo-
sitado, se lavó con hexano y se secó. Se obtuvieron así

208860



23 gr. de producto en bruto que funde a 144-146° C. La cristalización de este material bruto desde metanol, proporcionó el compuesto puro en forma de prismas con un punto de fusión de 150-153° C. El producto adicional obtenido de la mezcla de la reacción después de diluida en agua, aumentó la recuperación total del producto en bruto a su valor máximo teórico.

Análisis: Calculado para $C_{12}H_7OCl_6Br$: C, 31,30%; H, 1,52%. Hallado: C, 31,53; H, 1,54%.

El nuevo compuesto así obtenido es 6-bromo-6,7-epoxihexaclorotetraciclododeceno, que posee presumiblemente la estructura representada por la fórmula XVIII.

E J E M P L O X I X .

Una solución conteniendo 9 gr. de 6-bromo-6,7-epoxihexaclorotetraciclododeceno y 40 gr. de hidróxido potásico en 300 ml. de etanol fué refluida durante un periodo de unos tres días. La oscura mezcla de reacción fué vertida en agua, recogién dose la materia orgánica en éter. La solución etérea fué evaporada, y el residuo, disuelto en metanol, fué tratado con carbón animal. Tres cristalizaciones desde metanol proporcionaron cristales bien definidos que funden a 112-113° C.

Análisis: Calculado para $C_{14}H_{12}O_2Cl_6$: C, 39,56%; H, 2,85%; Cl, 50,06%. Hallado: C, 38,35%; H, 3,25%; Cl, 50,11%.

El compuesto así obtenido es 6-etoxi-6,7-epoxi-



20 8860

hexaclorotetraciclododeceno, que presumiblemente tiene la fórmula estructural XIX.

E J E M P L O XX.

Una mezcla de 5,25 gr. (0,01 mol.) de 6,7-dibromohexaclorotetraciclododeceno con punto de fusión de 170° C., 12 gr. (0,05 mol.) de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y alrededor de 250 ml. de etanol al 95%, fué refluida durante un periodo de 40 horas. La mezcla de la reacción fué diluida a continuación en un volumen igual de agua, y filtrada. El producto sólido en bruto fué lavado con agua, secado y recristalizado desde hexano, proporcionando un sólido de punto de fusión 199-202° C.

Análisis: Calculado para $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_6\text{S}$: C, 36,27%; H, 2,02%; S, 8,06%; peso molecular 397. Hallado: C, 36,34%; H, 2,00%; S, 8,04%; peso molecular, 393.

El compuesto así obtenido es 6,7-episulfurohexaclorotetraciclododeceno (1,2,3,4,10,10-hexacloro-6,7-episulfuro-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahidro-1,4,5,8-dimetanonaf-taleno), que posee presumiblemente la fórmula estructural XX,

El hexaclorotetraciclododecadieno reacciona con fenil azida proporcionando derivados triazol fenílicos. La degradación de este compuesto por procedimientos bien descritos y conocidos por los químicos orgánicos, conduce a la formación de 6,7-feniliminohexaclorotetraciclododecadieno.

Similarmente, la preparación de otros muchos

20 8860

20



5 derivados similares a los aquí ilustrados específicamente, será sencilla para todo perito en la materia como resultado de nuestra presente exposición. Los derivados hidroxidescritos en el ejemplo IV pueden oxidarse fácilmente para formar los correspondientes derivados cetónicos. A su vez muchos derivados halogenados similares a los formulados de acuerdo con las explicaciones de los ejemplos V y X, pueden ser preparados por halogenación directa de los compuestos ya discutidos y por la halogenación directa de otros nuevos
10 compuestos, que irán apareciendo como resultado de la presente exposición.

15 Además, para señalar la variedad de procedimientos que pueden ser empleados para preparar compuestos del tipo que hemos descubierto y expuesto aquí, bastará con ilustrar sucintamente un curso de reacción alterna fácilmente aprovechable para la preparación de hexahálopoliciclodienos que retienen ambos dobles enlaces.

20 Hemos comprobado que el 6-cetohexaclorotetraciclododeceno, cuya preparación por medio de oxidación del correspondiente compuesto hidroxí ha sido sugerida ya más arriba, al reaccionar con un equivalente molar de p-clorofenil bromuro de magnesio, proporciona p-clorofenilhidroxihexaclorododeceno, y que éste último compuesto, al ser calentado a aproximadamente 250° C., pierde muy rápidamente
25 los elementos de agua, y forma p-clorofenilhexaclorotetraciclododecadieno.

Así, incluso cuando los derivados bicicloheptadienos, necesarios como dienófilos, pueden no estar fácil-

208860



mente disponibles, pueden emplearse otros procedimientos para preparar los deseados nuevos dienos policíclicos, que nosotros hemos descubierto.

5 Según es de esperar, la estabilidad alcalina de estos nuevos compuestos y su toxicidad para los mamíferos dependerá en parte del número y carácter de los sustituyentes que estén ligados a las estructuras de hidrocarburos halogenados básicos.

10 A este respecto llamaremos la atención de que de un compuesto como por ejemplo, un derivado acetoxi, no puede esperarse ofrezca la misma estabilidad frente al álcali, puesto que contiene un agrupamiento de éster hidrolizable. Es interesante el observar, no obstante, que el compuesto que se obtiene como resultado de la hidrólisis del
15 éster, el correspondiente derivado hidroxilo, es incluso más activo como insecticida, que el material de partida. Esto será demostrado en los datos siguientes:

20 Estas nuevas composiciones de materia que hemos descubierto, son altamente tóxicas para la vida de los insectos. Esta propiedad, en vista de la elevada estabilidad alcalina que tienen, es un fenómeno, según se ha mencionado ya, tanto inesperado por completo, como de una gran importancia económica.

25 La elevada potencia insecticida de nuestros nuevos compuestos queda manifiesta por los datos que siguen en la Tabla II, que muestra su toxicidad frente a la mosca doméstica común (musca doméstica) en relación con el nuevo insecticida halogenado "Chlorane", que a tan riu se clasi-

208860

T A B L A II.

	<u>Compuesto</u>	<u>Toxicidad relativa</u>
5	Chlordane (Standard)	100%
	Hexaclorotetraciclododeceno (Ej. I)	75%
	Hexaclorohexacicloheptadeceno (Ej. II)	60%
	6-acetoxihexaclorotetraciclododeceno (Ej. III)	22%
	6-hidroxihexaclorotetraciclododeceno (Ej. IV)	52%
10	6-clorohexaclorotetraciclododeceno (Ej. V)	35%
	Hexaclorotetraciclododecadieno (Ej. VII)	240%
	Dicarbetoxyhexaclorotetraciclododecadieno (Ej. IX)	50%
	6,7-epoxihexaclorotetraciclododeceno (Ej. XIV)	600%
	6,7-epoxihexaclorotetraciclododeceno (en bruto)	540%
15	6,7-episulfurohexaclorotetraciclododeceno (Ej. XX)	165%

T A B L A III.

	<u>Compuesto:</u>	<u>Toxicidad relativa.</u>
	Hepta-Klor (Standard)	100%
	Hexaclorotetraciclododecadieno (Ej. VII)	85%
	Hexaclorotetraciclododecadieno (en bruto)	76-85%
	Hexaclorotetraciclododecadieno (destilado)	85%
25	6,7-epoxihexaclorotetraciclododeceno (Ej. XIV)	250%
	6,7-episulfurohexaclorotetraciclododeceno (Ej. XX)	70%

Los ensayos sobre la potencia insecticida de nuestros nuevos compuestos empleando otros insectos que no

208860

20 A
20 B

sean los moscas, atestiguan la generalidad de su alta toxicidad para los insectos. Ello se demuestra por las tablas y datos que siguen.

5

T A B L A IV.

Toxicidad relativa frente al escarabajo vencefosigo.

	<u>Compuesto</u>	<u>Toxicidad relativa.</u>
10	<u>Chlordane</u> (standard)	10
	Hexaclorotetraciclododeceno	10
	Hexaclorotetraciclododecadieno	150

T A B L A V.

Toxicidad relativa frente a la cucaracha alemana.

	<u>Compuesto.</u>	<u>Toxicidad relativa.</u>
	<u>Chlordane</u> (standard)	10
20	Hexaclorotetraciclododeceno	10
	Hexaclorotetraciclododecadieno	60
	6,7-epoxitetraciclododeceno	300

25 Si se hacen ensayos comparativos entre el Hepta-klor y el hexaclorotetraciclododecadieno empleando el antreno negro (*attagenus piceus*) como insecto de ensayo, se comprueba nuevamente que ambos compuestos tienen sustancialmente las mismas actividades.

20 8860

20



Si el insecto de ensayo es la chinche de campo (*blissus leucopterus*), nuestro nuevo compuesto hexaclorotetraciclododecadieno tiene una potencia letal aproximadamente tres veces mayor para esta especie, que el Hepta-klor.

5 Si se prueba el 6,7-epoxihexaclorotetraciclododeceno frente a la cucaracha americana y el escarabajo de la harina, se comprueba que muestra una actividad igual o ligeramente más alta que el Hepta-Klor.

10 Probado frente al gorgojo de la araña roja, el 6,7-epoxihexaclorotetraciclododeceno es altamente tóxico a concentraciones de 0,05% peso/volumen. Contra esta plaga corriente, ninguno de los compuestos citados en la Tabla I es apreciablemente tóxico.

15 Muchos de los nuevos compuestos aquí revelados, tienen además una toxicidad residual muy elevada. En este respecto parecen ser equivalentes al DDT. Este hecho, junto al de su grado muy elevado de estabilidad en presencia de reactivos alcalinos, les señala un campo inmenso de utilidad en calidad de materias insecticidas agrícolas. Esta elevadísima actividad residual queda demostrada por los datos expuestos a continuación.

20 El 6,7-epoxihexaclorotetraciclododeceno ha sido aplicado sobre superficies en una proporción de 1 milígramo por 1000 centímetros cuadrados de superficie. Al cabo de un periodo de exposición de dos semanas, la toxicidad de la superficie para las cucarachas no fué notablemente menor que lo fué inmediatamente después de la aplicación del tóxico.

25 A este particular hemos de hacer observar, que el grado de actividad residual que acabamos de señalar, no

208860



1953

lo posee ninguno de los tóxicos orgánicos generalmente usados, a excepción del DDT. La duración de la toxicidad residual parece ser la misma para nuestros nuevos compuestos, que lo es para el DDT.

5 Señalaremos, no obstante, que la magnitud de la toxicidad mostrada por el 6,7-epoxihexaclorotetraciclododeceno es aproximadamente 35 veces mayor que la del DDT frente a la mosca doméstica, y casi 100 veces mayor que la del DDT frente a la cucaracha alemana.

10 La estabilidad alcalina notablemente elevada de nuestros nuevos compuestos queda demostrada por la enumeración de los hechos expuestos más abajo.

15 10 gramos de hexaclorotetraciclododecadieno recristalizado fueron disueltos en 250 ml. de una solución 0,5 N de hidróxido potásico en alcohol isopropílico y calentados a la temperatura de reflujo (80° C.) de la solución durante un periodo de una hora. Se diluyó entonces la solución en un gran volumen de agua, extractándose la mezcla obtenida con hexano. La solución de hexano se lavó varias
20 veces con agua, se secó, y se calentó para eliminar el hexano. El residuo así obtenido pasó 9,6 gr. demostrando ser hexaclorotetraciclododecadieno inalterado. Ello se comprobó por su análisis de halógeno inalterado y su toxicidad inigualable, así como, naturalmente, por sus propiedades físicas.
25 La fase alcohol acuosa no dió pruebas de ion cloruro.

Queremos hacer observar, que en las condiciones de ensayo que acabamos de describir, todos los demás hidrocarburos halogenados conocidos por su eficacia como insecticidas, excepto los aquí expuestos, pierden uno o más equi-

208860



valencias molares de cloro y, a la par, su potencia insecti-
cida.

5 La toxicidad grandemente reducida para los ma-
míferos que despliegan muchos de nuestros nuevos compuestos,
queda evidenciada por la enumeración de los resultados obte-
nidos al comparar la toxicidad del hexaclorotetraciclodode-
ceno con la del insecticida tan divulgado como es el 1,1-di
(p-clorofenil)-2,2,2,-tricloroetano (p.p'-D.D.T.).

10 En pruebas de alimentación, empleando ratas
blancas como animales de ensayo, nuestro nuevo compuesto, el
hexaclorotetraciclododeceno, no produjo mortalidad alguna
administrado a las ratas en una dosis igual al 160% de la que
siendo de p.p'-D.D.T produce una proporción de un 50% de
mortalidad.

15 Nuestras nuevas composiciones de materia pueden
ser empleadas como insecticidas de todas las maneras co-
rrientes. Así pueden ser disueltas en los aceites de base
para insecticidas normalmente empleados (según se hizo para
obtener los datos de la Tabla II), pulverizándose las solu-
20 ciones resultantes, o empleándose de cualquier otro modo co-
rriente. Pueden también combinarse con vehículos finamente
divididos, para producir tanto polvos insecticidas mojables
como también no mojables; pueden emplearse en presencia de
agentes emulsionantes, con agua y con agua y aceites, for-
25 mando entonces emulsiones insecticidas. Pueden incorporar-
se también a composiciones de aerosoles, y, en general, pue-
den usarse o bien como único tóxico contra insectos en una
composición insecticida, o bien en combinación con otros in-



secticidas para obtener propiedades combinadas y otras características deseables.

5 Las cualidades poco corrientes y la gran estabilidad de nuestros nuevos compuestos, los hacen particularmente apropiados en multitud de aplicaciones menos corrientes, pero altamente deseables, para materias insecticidas. Así, por ejemplo, pueden ser añadidos a pinturas, lacas, barnices y ceras pulidoras, las cuales, una vez aplicadas, producirán superficies con un alto grado de toxicidad para los insectos. Pueden añadirse a productos de papel de todos los tipos, bien sea mediante una impregnación adecuada del material de papel acabado, o por incorporación durante el proceso de fabricación. Análogamente pueden ser añadidos a agentes de pegajosidad, plastificantes, tintas de imprenta, 10 productos de goma, etc., con objeto de proporcionar objetos terminados con una toxicidad inherente para la vida de los insectos y resistentes al ataque de los insectos. Pueden también añadirse a varios tipos de plásticos y planchas plásticas con objeto de obtener materiales de embalaje y de envolver, resistentes en ellos mismos a los ataques de los insectos y capaces de proteger los objetos embalados en ellos contra tales ataques. A causa de su gran resistencia a la acción de los alcalis, nuestros nuevos compuestos pueden ser incorporados a lechadas de encalar y otros recubrimientos similares para superficies. Los peritos en la materia, 20 naturalmente, reconocerán que son posibles otros muchos usos similares para estos compuestos únicos, todos los cuales son consecuencia de la combinación especial de las valiosas pro-

25

20 8860



piedades que poseen.

Será evidente para los peritos en la materia, que estas nuevas composiciones de materia que hemos inventado, tendrán muchas otras aplicaciones que las ya enumeradas. Así, por ejemplo, algunos de estos materiales tendrán valor como plastificantes y como agentes de pegajosidad en muchos tipos de composiciones resinosas y poliméricas. Las composiciones son también valiosas como compuestos de partida e intermedios para perfumes, medicamentos, fungicidas y otros compuestos orgánicos útiles en las artes y las ciencias.

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

12.- Un procedimiento para la formación de una nueva composición de materia que contiene el esqueleto de carbono básico de una serie de dos a cinco anillos de biccio-(2.2.1)-heptano fundidos linealmente, que comprende hacer reaccionar un dieno cíclico de hexahalociclopentadieno

208860

20



5 con un dienófilo policíclico para producir un compuesto policíclico en el cual la fusión ocurre a través de uno de los puentes de átomos de dos carbonos de los anillos bicíclicos para producir una estructura que contiene dos anillos de átomos de cinco carbonos terminales, derivándose uno de ellos de dicho dieno, y el otro, del dienófilo antes mencionado.

10 22.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el cual el dieno cíclico es hexaclorociclopentadieno.

32.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el cual dicho dienófilo es un biciclohepteno, un bicicloheptadieno o un tetraciclododeceno.

15 42.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el cual dicho dienófilo es biciclo-(2.2.1)-2,5-heptadieno.

20 52.- Un procedimiento para la formación de una nueva composición de materia representada por la fórmula estructural plana III, que comprende hacer reaccionar biciclo-(2.2.1)-2-hepteno y hexaclorociclopentadieno.

62.- Un procedimiento para la formación de una nueva composición de materia representada por la fórmula estructural plana IV, que comprende hacer reaccionar tetraciclododeceno y hexaclorociclopentadieno.

25 72.- Un procedimiento para formar una nueva composición de materia, que comprende acetoxihexaclorotetraciclododeceno y representada por la fórmula estructural plana V, que comprende hacer reaccionar hexaclorociclopentadie-

20 88 60



no y 5-acetoxi-biciclo-(2.2.1)-heptano.

5 82.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7ª, en el cual el acetoxihexaclorotetraciclododeceno se calienta en una solución acuosa de hidróxido sódico para formar el correspondiente hidroxihexaclorotetraciclododeceno, representado por la fórmula estructural plana VI.

10 92.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8ª, en el cual el correspondiente clorohexaclorotetraciclododeceno, representado por la fórmula estructural plana VII, se prepara calentando el hidroxihexaclorotetraciclododeceno en presencia de pentacloruro de fósforo.

15 102.- Un procedimiento para la formación de una nueva composición de materia, representada por la fórmula estructural plana IX, que comprende hacer reaccionar biciclo-(2.2.1.)-2,5-heptadieno con hexaclorociclopentadieno.

20 112.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, que comprende la adición de un componente epatómico al puente de átomos de dos carbonos del anillo terminal de átomo de cinco carbonos derivado del dienófilo.

25 122.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11ª, en el cual el componente epatómico es un grupo epoxi, episulfuro, episulfóxido o epimido.

132.- Un procedimiento para la formación de un compuesto representado por la fórmula estructural plana XVI, que comprende reaccionar hexaclorotetraciclododecadieno con ácido perbenzoico o peracético.

142.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10ª, caracterizado por otra reacción más con cloro o

208860

58 JUL 6



bromo, para formar 6,7-dicloro o 6,7-dibromo hexaclorotetraciclododeceno.

5 152.- Un procedimiento para la formación de un compuesto representado por la fórmula estructural plana XX, que comprende hacer reaccionar 6,7-dibromo-hexaclorotetraciclododeceno con sulfuro sódico.

10 162.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 142, caracterizado por otra dehidrohalogenación para formar 6-cloro o 6 bromo hexaclorotetraciclododeceno, representados respectivamente por las fórmulas estructurales planas XIV y XV.

15 172.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 162, caracterizado por una nueva conversión por medio de ácido perbenzoico o peracético para formar los compuestos representados respectivamente por las fórmulas estructurales planas XVII y XVIII.

20 182.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 172, caracterizado por una nueva conversión con hidróxido potásico y etanol para formar el compuesto representado por la fórmula estructural plana XIX.

192.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la susodicha reacción se efectúa en presencia de un disolvente.

25 202.- Un procedimiento de preparar nuevas composiciones de materia y composiciones insecticidas que las contienen.

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

208860

78 J



La anterior Memoria consta de cuarenta y una
hojas y la presente escritas a máquina por una sola de sus
caras.

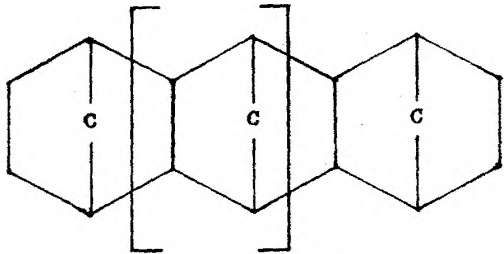
Madrid,

23 JUL 1953
P. A.

Alberto de Elzab

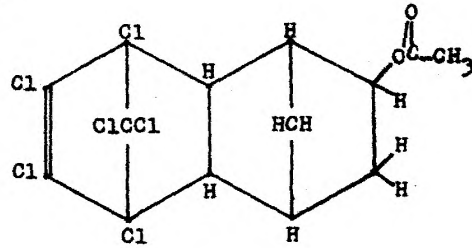
Por Encarg.

20 88 60 20 150

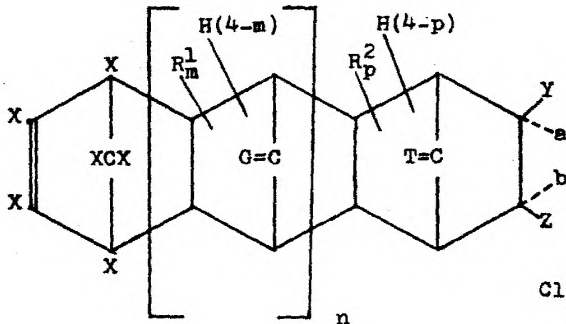


0-3

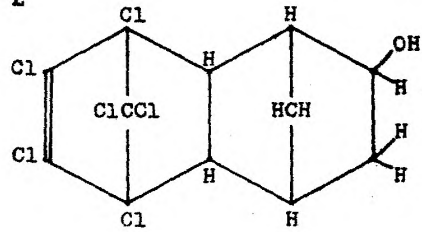
I



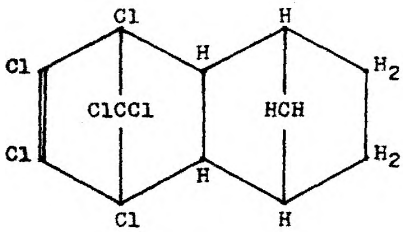
V



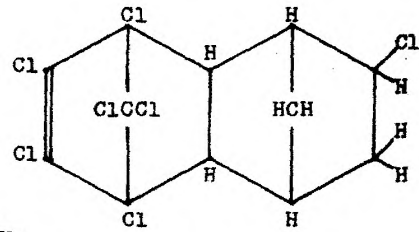
II



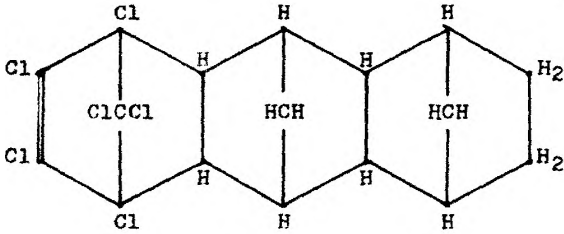
VI



III



VII



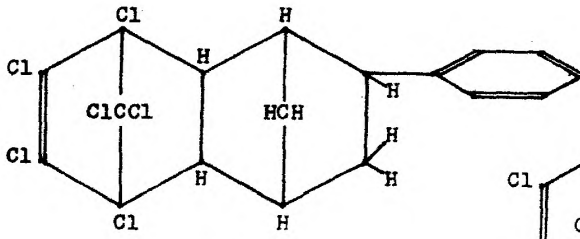
IV

Alberto de Eizobay
Por Poder.
Arle

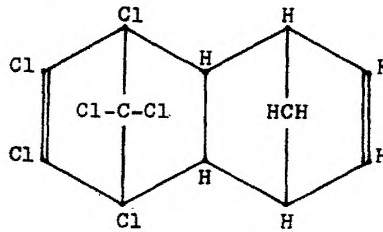
010897

203860

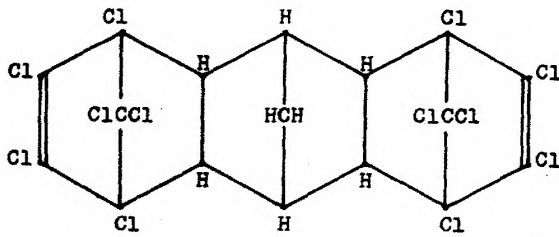
20



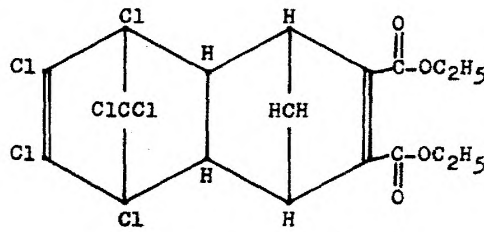
VIII



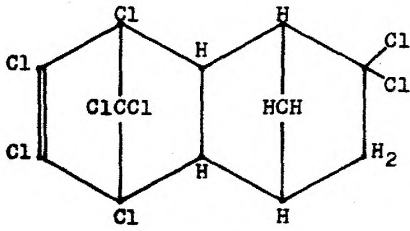
IX



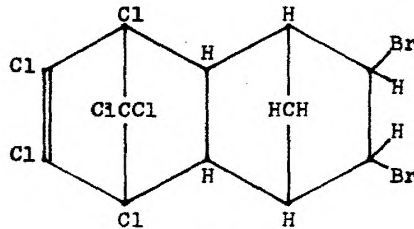
X



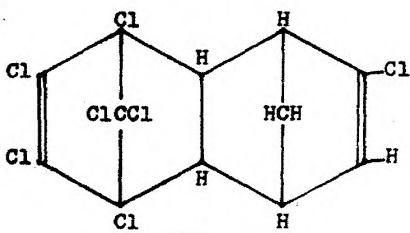
XI



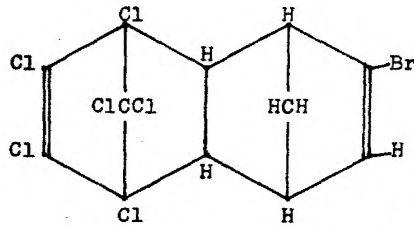
XII



XIII



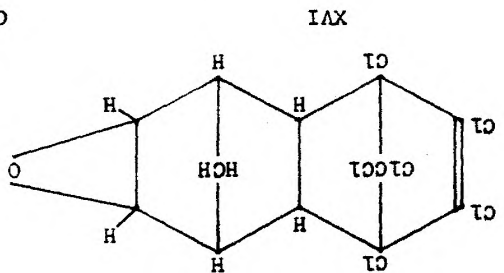
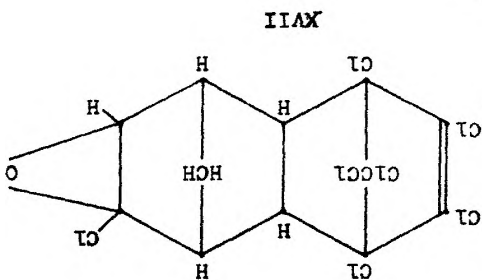
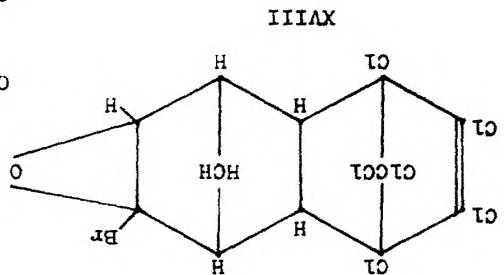
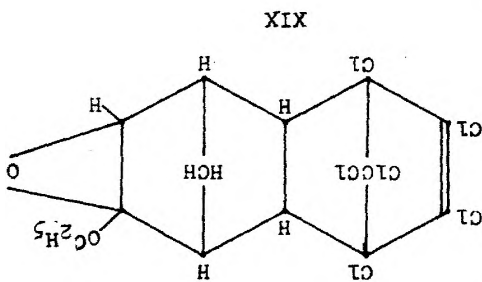
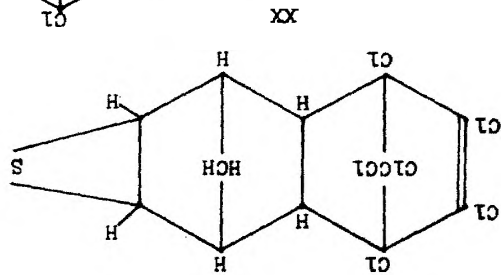
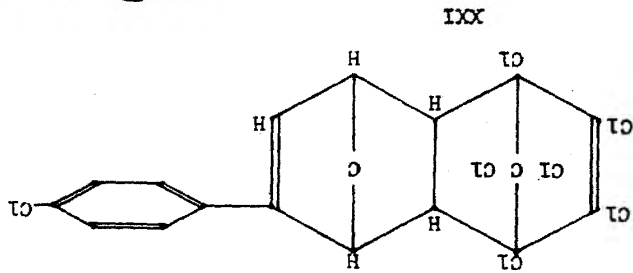
XIV



XV

Alberto de Euz...
P.R.

Handwritten signature
E. J. ...



208860



III/III

ESCALA VARIABLE. ARCAZ JOSE IGNACIO
ESPAÑA