



20 9832

C E R T I F I C A D O  
D E  
A D I C I O N

por mejoras en el objeto de la patente principal nº 203.051  
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE INSECTICIDAS OR-  
GANICAS DE SÍNTESIS, ACTIVADOS", a favor de la razón social  
italiana, MONTECATINI, Società Generale per l'In\_dustria Mi-  
neraria e Chimica, residente en Vía F. Turati, 18, Milano  
(Italia).

) - (



El presente certificado de adición, se refiere a mejoras en el objeto de la patente principal nº 203.051 por "Procedimiento para la preparación de insecticidas orgánicos de síntesis, activados".

- 5. La patente nº 203.051 tiene por objetos productos insecticidas activados por compuestos llamados "sinérgicos" cuya fórmula corresponde esencialmente a dos anillos bencénicos, substituídos o no substituídos, y ligados entre sí por un metaloide o por una agrupación atómica bivalente, y reivindica en particular el procedimiento para la obtención de dos series de compuestos correspondientes a tal definición general.

Un primer certificado de adición a dicha solicitud, presentado el 30 de octubre de 1952, nº 206.031 reivindica, particularmente el procedimiento para la obtención de los insecticidas activados anilidas de ácidos arilsulfónicos.

- 15. El presente certificado de adición, en cambio, tiene por objeto, un procedimiento para la obtención de productos insecticidas activados con otra serie de compuestos que pueden definirse como "anilidas de ácidos aril-sulfónicos N-substituídos"; los sinérgicos según el presente invento corresponden, en efecto, a la fórmula general

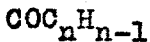
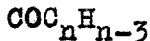
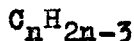
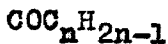
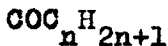
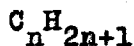


en la cual representan

- 25.  $R_I, R_{II}$  uno o varios grupos, iguales o distintos entre sí, seleccionados entre los siguientes: H, halógeno,  $OCH_3$ ,  $OC_2H_5$ ,  $NH_2$ ,  $NHCH_3$ ,  $N(CH_3)_2$ ,  $NO_2$ , OH,  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ , en la cual, no obstante, a lo menos uno de los dos grupos  $R_I$  y  $R_{II}$  es un halógeno, ó  $OCH_3$  y en la cual
- 30.  $R_{III}$  es uno de los siguientes tipos

20 9832

SOCl<sub>3</sub>



5. eventualmente substituídos en H.

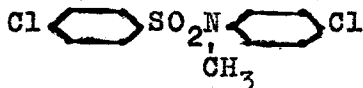
Particularmente, R<sub>III</sub> podrá ser por ejemplo -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -COCH<sub>3</sub>, -COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; ó COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> substituído en H.

A título de ejemplo no limitativo se cita los siguientes compuestos:

- 10. N-metil-4-clorobencensulfon-anilida,  
N-metil-4-clorobenswnsulfon-4-clor-anilida,  
N-etil-4-clorobencensulfon-4-clor-anilida,  
N-lauril-4-clorobencensulfon-4-clor-anilida,  
N-acetil-4-clorobencnesulfon-4-cloranilida,
- 15. N-isopropil-2-clor-4-metilamino-bencensulfon-4-cloranilida,  
N-amil-4-clorobencen-4-toluidida,  
N-propionil-4-metoxi-bencensulfon-4-cloranilida,  
N-cinamil-bencensulfon-4-cloranilida,  
N-etil-4-clorobencensulfon-anisidida,
- 20. N-octadecil-4-clorobencensulfon-4-metoxianilida.

En particular se ha encontrado que los siguientes compuestos cuya preparación y propiedades son descritas, ya que se trata de compuestos que no habian sido preparados nunca antes, presentan una considerable acción sinérgica.

25. a) p-clorobencen-sulfon-N-metil-p-cloranilida.



30. Se tratan 302 g de p-clorobencne-sulfon-p-clor-anilida con 1,5 l de solución acuosa de NaOH al 2,65 %. La solución, así obtenida, es tratada con 130 g de sulfato de dimetilo, agitando energí-

20. 
$$\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} SO_2 \text{---} N \begin{matrix} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} Cl \\ | \\ SOCl_3 \end{matrix}$$

269832



5. Se tratan 30 g de p-clorobencen-sulfón-p-cloranilida con 20 g de anhídrido acético a 120-125°C durante 5 minutos. Después del enfriamiento se añaden 100 cc de agua; se tritura cuidadosamente y se filtra sobre Büchner, lavando previamente con 200 cc de solución acuosa de NaOH al 2% y seguidamente con agua hasta neutralidad. Se obtiene 25 g de acetilderivado que puede ser purificado mediante cristalización de alcohol etílico. Agujas incoloras. F. 147-149°C.

Los siguientes ejemplos de pruebas experimentales muestran la acción sinérgica de los compuestos arriba citados.

10.

EJEMPLO 1

15. Con una solución de DDT (dicloro-difenil-tricloroetano) en benceno se forman, por evaporación del disolvente, depósitos sobre la superficie interior de bekers de vidrio de 1000 cc, teniendo una superficie interior de aproximadamente 500 cm<sup>2</sup>, de modo que se obtiene una concentración de 0,04 g/m<sup>2</sup>. En los bekers se introducen alrededor de 200 moscas (*Musca doméstica* L.) descendientes de una cepa altamente resistente al DDT y al Oktaklor (clordano, ó octoclorometanotetrahidroindano C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>8</sub>), cubriendo la boca del beker con gasa. El beker invertido es mantenido levantado por gruesos de madera y las observaciones se hacen periódicamente, prolongándolas hasta 24 horas, después de haber adicionado previamente, alimento para las moscas, eventualmente sobrevivientes. La mortalidad encontrada al cabo de 24 horas es del 20%. Llevando a cabo los ensayos bajo las mismas condiciones y con la misma técnica y utilizando soluciones bencénicas de DDT mezclado con el 10% de p-clorobencensulfon-p-cloro-N-metil-anilida, se encuentra, a la vigésima cuarta hora, una mortalidad del 97%.

25.

EJEMPLO 2

30. Individuos de *Musca doméstica* L., de una cepa resistente al DDT y al Oktaklor, y expuestos a depósitos de 0,04 g/m<sup>2</sup> de DDT, bajo

209832



las mismas condiciones del ejemplo 1, sufren una mortalidad al cabo de 24 horas, del 20%, puestos en contacto con depósitos de DDT iguales, conteniendo el 10% de p-clorobencensulfon-p-cloro-N-etilanilida, se encuentra una mortalidad del 97%.

5.

EJEMPLO 3

Individuos de Musca doméstica L., de una cepa resistente al DDT y al Oktaklor, y expuestos a depósitos de 0,04 g/m<sup>2</sup> de DDT, en condiciones idénticas a las del ejemplo 1, experimentan una mortalidad, después de 24 horas, del 20%; puestos en contacto con depósitos iguales de DDT conteniendo el 10% de p-clorobencensulfon-p-tri-clorometil-tio-p-cloranilida, se encuentra una mortalidad del 97%.

10.

EJEMPLO 4

Individuos de Musca doméstica L., de una cepa resistente al DDT y al Oktaklor, y expuestos a depósitos de 0,04 g/m<sup>2</sup> de DDT, en las mismas condiciones del ejemplo 1, experimentan una mortalidad del 20% después de 24 horas, puestos en contacto con un depósito igual de DDT, conteniendo el 10% de p-clorobencen-sulfon-p-clorofenilcloramida se encuentra una mortalidad del 97%.

15.

EJEMPLO 5

Individuos de Musca doméstica L., de una cepa resistente al DDT y al Oktaklor, y expuestos a depósitos de DDT de 0,04 g/m<sup>2</sup>, bajo las mismas condiciones del ejemplo 1, experimentan una mortalidad del 20% después de 24 horas; puestos en contacto con un depósito igual de DDT, conteniendo el 10% de p-clorobencensulfon-N-acetil-p-cloranilida, se encuentra una mortalidad del 97%.

20.

25.

EJEMPLO 6

Individuos de Musca doméstica L., descendientes de una cepa altamente resistente a todos los insecticidas y expuestos a depósitos de metoxicloro de 0,04 g/m<sup>2</sup>, operando como en el ejemplo 1, experimentan una mortalidad del 30% después de 24 horas; puestos en

30.

209832



contacto con un depósito igual de metoxicloro (metoxifeniltriclo-roetano), conteniendo el 10 % de p-cloro-bencensulfon-p-clorofenil-cloramida, se encuentra una mortalidad del 85%.

EJEMPLO 7

5. Mediante un pulverizador calibrado, se forman sobre paneles de cartón, depósitos correspondientes a  $2 \text{ g/m}^2$  de DDT, empleando una emulsión de 1 g de preparación (conteniendo el 30% de DDT y el 10% de emulsión en tolueno con tres partes de agua. Después de 24 horas del rociado se llevan a contacto con las superficies tratadas,
10. lotes de moscas que presentan una elevada resistencia a todos los insecticidas (DDT, Oktaklor, metoxicloro, dielárina, aldrina, lindano, etc.). Al cabo de tres horas de estancia las moscas son trasladadas a jaulas de observación, provistas de alimento y después de 24 horas se efectúa el cálculo de mortalidad que resulta ser del 5%.
15. Manteniendo con las mismas modalidades, las moscas en contacto con depósitos formados utilizando una preparación en tolueno, conteniendo el 30% de DDT, 3% de p-clorobencensulfon-p-cloro-N-metil-anilida y el 10% de emulgente, siempre diluída en la proporción de 1 parte a 3 partes de agua, se revela una mortalidad del 96 %.

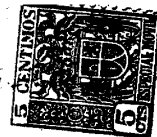
20.

EJEMPLO 8

- Siguiendo la misma técnica, indicada en el ejemplo 7, se forman sobre cartón, con una emulsión de 3 partes de agua y 1 parte de una preparación conteniendo el 30% de DDT y el 10% de emulgente en tolueno, depósitos iguales de a  $2 \text{ g/m}^2$  de DDT. Exponiendo moscas
25. de resistencia elevada a los insecticidas relacionados en el ejemplo anterior, a las superficies tratadas, durante 3 horas, se encuentra una mortalidad del 5%. Siempre según las mismas modalidades, pero utilizando una preparación que contiene el 30% de DDT y el 3% de p-clorobencensulfon-N-triclorometil-tio-p-cloranilida en tolueno, se
30. obtiene una mortalidad del 96%.

EJEMPLO 9

20 8832



5. Siguiendo la misma técnica indicada en el ejemplo 7, con una emulsión de 3 partes de agua y 1 parte de una preparación conteniendo el 30% de DDT, se forman, sobre cartón, depósitos iguales de a 2 g/ de DDT y 1 g de clordano por m<sup>2</sup>. Exponiendo durante 3 horas a las superficies tratadas, moscas que presentan una elevada resistencia a los insecticidas relacionados en el ejemplo 7, a las superficies tratadas durante 3 horas, se encuentra una mortalidad del 20%. Siempre conforme a las mismas modalidades, pero utilizando una preparación que contiene el 30% de DDT, el 15% de clordano y el 3% de p-clorobencensulfon-p-cloro-N-metilanilida en tolueno, se obtiene una mortalidad del 98%.

EJEMPLO 10

15. Siguiendo la misma técnica indicada en el ejemplo 7, con una emulsión de 3 partes de agua y de 1 parte de una preparación que contiene el 30% de DDT, el 15% de clordano y el 10% de emulgente en tolueno se forman, sobre cartón, depósitos correspondientes a 2 g de DDT y 1 g de clordano por 1 m<sup>2</sup>. Exponiendo moscas que presentan una elevada resistencia a los insecticidas relacionados en el ejemplo 7, durante 3 horas a las superficies tratadas, se encuentra una mortalidad del 20%. Siempre según las mismas modalidades, pero utilizando una preparación que contiene el 30% de DDT, el 15% de clordano y el 3% de p-cloro-bencensulfon-N-tricloro-tio-metil-p-cloranilida en tolueno, se obtiene una mortalidad del 98 %.

25. EJEMPLO 11

30. En una cámara de vidrio de 2 m de largo, 2 m de altura y 0.80 m de ancho, se pulveriza, mediante pulverizador calibrado, fijado a 1,25 m de distancia de una pequeña jaula cúbica de enrejado metálico de 11 cm de costado, conteniendo alrededor de 250 moscas que presentan una elevada resistencia al DDT y al clordano, a presión con aire comprimido un cm<sup>3</sup> de solución kerosénica, conteniendo el 2% de DDT.



Después de permanencia de 1 minuto en el medio tratado, las moscas son trasladadas a las jaulas de observación provistas de alimento. La mortalidad comprobada en estas condiciones a la vigésima cuarta hora es del 30%. Efectuando el mismo experimento, rociando con 1 cm<sup>3</sup> de solución conteniendo el 2% de DDT y el 0,2% de p-clorobencensulfon -p-cloro-N-metilanilida, se encuentra, al cabo de 24 horas, una mortalidad del 96 %.

EJEMPLO 12

10. Siguiendo la misma técnica del ejemplo 7 y utilizando una solución kerosénica de DDT al 2%, se comprueba después de 24 horas una mortalidad del 20%. Utilizando por otra parte una solución kerosénica conteniendo el 2% de DDT y el 0,2% de p-clorobencensulfon-N-triclorometil-tio-p-cloranilida, se observa al cabo de 24 horas una mortalidad del 96% con las moscas que presentan una resistencia elevada al DDT y al clordano.

15. La invención en su esencialidad, puede ser desarrollada en otras variantes que, difieran en detalle de las indicadas a título de ejemplo y a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recabó. Podría, pues, ser llevada a cabo con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

20 9832



N O T A

Hecha la descripción del invento se hace constar que el presente certificado de adición se acoge a los derechos de prioridad de la solicitud de patente italiana nº 12.124 presentada el día 18 de Junio de 1952 y se declaran como nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

5.

1ª.- Procedimiento para la preparación de insecticidas orgánicas de síntesis activados, a base de insecticidas orgánicos de síntesis, o mezclas de estas, eventualmente también con insecticidas inorgánicos, caracterizado porque dichos insecticidas son activados por la presencia decanilidas de los ácidos arilsulfónicos, N-substituidas.

10.

2ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, caracterizadas porque como sustancias activadoras se emplean compuestos correspondientes a la formula general (I) y con los grupos según especificado en la descripción.

15.

3ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, caracterizada porque los productos insecticidas a base de dicloro-difenil-tricloroetano, son activados con una adición de preferencia de alrededor del 10 %, de p-clorobencen-sulfon-p-cloro-N-metilanilida, calculada sobre el peso del dicloro-difenil-tricloroetano.

20.

20 9832



4<sup>a</sup>.-Mejoras según la reivindicación 1<sup>a</sup>, acaracterizadas porque los productos insecticidas a base de dicloro-difenil-tricloroetano son activados con una adición de preferencia de alrededor del 10 %, de p-clorobencen-sulfon-p-cloro-N-etil-anilida,

5.

5<sup>a</sup>.-Mejoras según la reivindicación, 1<sup>a</sup>, caracterizadas porque los productos insecticidas a base de dicloro-difenil-tricloroetano, son activados, con una adición de preferencia, de alrededor del 10 %, de p-cloro-bencen-sulfon-N-triclorometil-tio-p-cloranilida, calculada sobre el peso del dicloro-difenil-tricloroetano.

10.

6<sup>a</sup>.-Mejoras según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizadas porque los productos insecticidas a a base de dicloro-difenil-tricloroetano, son activados con una adición, de preferencia de alrededor del 10%, de p-clorobencen-sulfon-p-clorofenil-cloramida, calculada sobre el peso del dicloro-difenil-tricloroetano.

15.

7<sup>a</sup>.-Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque los productos insecticidas a base de dicloro-difenil-tricloroetano, son activados con una adición, de preferencia, de alrededor del 10%, de p-clorobencen-sulfon-N-acétil-p-cloranilida, calculada sobre el peso del DDT.

20.

8<sup>a</sup>.-Mejoras según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizada, porque los productos insecticidas a base de metoxi-fenil-tricloroetano, son activados con una adición, de preferencia, de alrededor del 10%, de p-clorobencen-sulfón-p-clorofenilcloramida, calculada sobre el peso del metoxi-tenil-tricloroetano.

25.

9<sup>a</sup>.-Mejoras según la reivindicación 3<sup>a</sup>, caracterizadas por el hecho de que se obtiene un producto insecticida formulado esencialmente según el ejemplo 7.

30. 10.-Mejoras según la reivindicación 5, caracterizadas por-

20 5832



que se obtiene un producto insecticida esencialmente formado según el ejemplo 8.

5. 11ª.-Mejoras según la reivindicación 3ª, caracterizadas porque se obtienen un insecticida formulado esencialmente según el ejemplo 9.

12ª.-Mejoras, según la reivindicación 5ª, caracterizadas porque se obtiene un insecticida formulado esencialmente según el ejemplo 10.

10. 13ª.-Mejoras, según la reivindicación 3ª, caracterizadas, porque se obtiene un insecticida formulado esencialmente según el ejemplo 11.

14ª.-Mejoras, según la reivindicación 5ª, caracterizadas porque se obtiene un insecticida formulado esencialmente según el ejemplo 12.

15. 15ª.-Mejoras en el objeto de la patente principal, nº 203.051 por "Procedimiento para la preparación de insecticidas orgánicos de síntesis, activados".

20. Según se describe y reivindica en la presente memoria, descriptiva que consta de doce hojas, mecanografiadas por una sola cara y foliadas.

Madrid, a 17 de Junio de 1953

MONTECATINI, Società Generale per L'Industria Mineraria e Chimica

p.a.

AME ISENN MIRALLÉS