

209863

P - 11.138

Nº 23.661 Case D.
175- U S Serial No
297.397

209.863



7 JUL 1953

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

Nº 209.863, presentada el 19 de Junio 1953

en

E S P A Ñ A

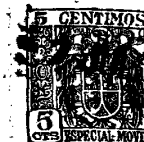
por VEINTE años

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

"UN PROCEDIMIENTO DE PREPARAR UNA NUEVA
COMPOSICION DE MATERIA".

- 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 -

Este invento se refiere a un nuevo grupo de composiciones de materia. Más específicamente, este invento se refiere a un grupo de compuestos caracterizado en



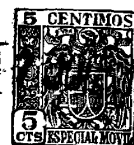
parte por tener una estructura de naftalina parcialmente hidrogenada con los átomos de carbono 1,4 y 5,8 de la misma punteados respectivamente por un grupo endometano y un puente de oxígeno, y caracterizado además por estar hexahalo-
 5 logenados en posiciones fijas y conocidas. Los compuestos del presente invento, por consiguiente, son hexahalo-1,4-metano-5,8-oxa-hexahidronaftalinas.

La nomenclatura química empleada en esta Memoria para denominar los compuestos del presente invento
 10 se conforma con las normas y ejemplos expuestos en "The Ring Index" de Patterson y Capell, A.G.S. Monograph Series, No. 84, 1940.

Los compuestos del presente invento son, de modo inesperado, pesticidamente activos y han demostrado ser
 15 insecticidas muy valiosos desde los puntos de vista de la represión tanto inmediata como residual de las plagas de insectos.

En términos generales, los productos del presente invento se preparan haciendo reaccionar un furano
 20 con un hexahalobiciclo-[2.2.1]-2,5-heptadieno. La reacción es del tipo de Diels-Alder reaccionando el componente furano como el dieno. En el caso presente "un furano" quiere incluir los compuestos que tienen la estructura heterocíclica diénica conjugada básica, como el furano, el 2-metil
 25 furano, y el 2,5-dimetil furano.

El 1,2,3,4,7,7-hexaclorobiciclo-[2.2.1]-2,5-heptadieno, que es un material de partida para el proceso,



puede prepararse haciendo reaccionar hexaclorociclopentadieno con cloruro de vinilo para formar el aducto de Diels-Alder de estos componentes y deshidrohalogenando luego dicho aducto. El ejemplo I ilustra un método específico para preparar este dieno bicíclico.

EJEMPLO I

(a.) Se dispuso hexaclorociclopentadieno (2,205 grs, 8,1 moles) en un matraz de 2 litros, de 3 bocas, equipado con agitador, termómetro y condensador de reflujo que contiene un tubo de entrada de gas equipado con un rociador que se extiende por debajo de la superficie del hexaclorociclopentadieno. Mientras se mantiene el hexaclorociclopentadieno a 200°C, se hizo barbotear cloruro de vinilo a través de él continuamente durante un período de 14 horas. Durante este período 482 grs. (7,7 moles) de cloruro de vinilo reaccionaron con el hexaclorociclopentadieno. El producto de esta reacción, 1,2,3,4,5,7,7-heptaclorobiciclo-[2.2.1]-2-hepteno, se purificó por destilación fraccionada en vacío. El producto destiló a 147-148°C (temperatura de la cabeza del alambique) a una presión (absoluta) de 12 mm. de mercurio.

(b.) Se añadió 1,2,3,4,5,7,7-heptaclorobiciclo-[2.2.1]-2-hepteno (33,5 grs.) a una solución en reflujo de KOH (8 grs.) en etanol absoluto (100 ml). Se continuó el calentamiento para mantener la mezcla a temperatura de reflujo durante 3 horas más. Después de este tiempo, el etanol se eliminó por evaporación en vacío y el residuo se



recogió en hexano. La solución hexánica se filtró para separar KCl y el KOH no reaccionado. El hexano se eliminó del filtrado por destilación, y el residuo, que contiene el producto de bicicloheptadieno deseado, se purificó por destilación fraccionada en vacío recuperándose dicho producto a una temperatura de 128-130°C bajo 7 mm. de mercurio (presión absoluta).

El Ejemplo II ilustra la preparación de 1,2,3,4,10,10-hexacloro-1,4-metano-5,8-oxa-1,4,4a,5,8,8a-hexahidronaftalina, utilizando el producto del Ejemplo I.

EJEMPLO II

Se calentó 1,2,3,4,7,7-hexaclorobiciclo-[2.2.1]-2,5-heptadieno (0,2 moles, 59,8 grs) a 165°C en un matraz de 200 mls. de 3 bocas, equipado con agitador, condensador de reflujo, embudo de goteo y termómetro. Se añadió lentamente furano (25 mls) por debajo de la superficie del heptadieno calentado durante un período de 4 horas. Al dejar reposar durante la noche el producto se separó por cristalización de la mezcla de reacción enfriada. La mezcla se filtró y los cristales se lavaron con pentano y luego se recrystalizaron dos veces desde metanol. El producto así purificado fundía a 138,7-139,6°C. Se obtuvo el siguiente análisis elemental:

	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>Cl</u>
25 Análisis del producto	36,26%	1,92%	57,85%
Calculado para $C_{11}H_6Cl_6O$	36,01	1,65	57,98



El producto es el aducto 1:1 de Diels-Alder de 1,2,3,4,7,7-hexaclorobiciclo-[2.2.1]-2,5-heptadieno con furano, reaccionando dicho furano como el componente dieno.

Otros furanos, tales como 2-metil furano, y
5 2,5-dimetil furano pueden sustituir al furano específico utilizado en el Ejemplo II. La reacción, en cualquier caso, implica una aducción equimolar de los reactivos utilizados, a saber, hexaclorobicicloheptadieno y un furano. Aún cuando el hexaclorobicicloheptadieno tiene dos dobles enlaces solamente el no sustituido (es decir, los átomos de
10 carbono del cual tienen hidrógeno unido a ellos) es reactivo en el presente caso y por consiguiente no precisan tomarse precauciones especiales para evitar la reacción en él doble enlace sustituido.

15 En vista de lo que antecede, se prefiere una relación equimolar de reactivos, o un exceso del furano (componente diénico). Pueden utilizarse proporciones menores del componente de furano, pero las mismas darían como resultado una utilización incompleta del componente
20 bicíclico y, por consiguiente, ello es antieconómico.

La temperatura de reacción no es crítica porque puede variar sobre una gama de temperatura. Así, un furano puede aducirse con hexaclorobiciclo-[2.2.1]-2,5-heptadieno a temperaturas entre unos 100°C a unos 200°C. Las
25 temperaturas excesivamente altas pueden causar alguna descomposición y por consiguiente son indeseables. El uso de temperaturas menores reduce simplemente la rapidez de la



reacción. Las temperaturas entre unos 125°C y unos 185°C son eminentemente adecuadas en cuanto se refiere a la velocidad de reacción y a la calidad del producto.

5 Como ocurre con la mayoría de las reacciones químicas, la rapidez de las mismas es proporcional a la temperatura. El tiempo de reacción puede variar entre aproximadamente 1/2 a aproximadamente 10 o más horas, dependiendo de la temperatura empleada. Cuando se usan temperaturas en la parte inferior de la gama, el tiempo requerido para completar la reacción puede ser de unas 10 o más
10 horas. El uso de temperaturas más elevadas reduce sustancialmente el periodo de tiempo. Un tiempo excesivo no es perjudicial, ya que después de que la reacción ha tenido lugar el producto es razonablemente estable. Un tiempo menor del
15 requerido para completar la reacción solamente trae como consecuencia el que exista algo de componentes no reaccionados en la mezcla de reacción, pero no afecta a la obtención del producto deseado.

20 La reacción se lleva a cabo con preferencia en ausencia de disolvente; sin embargo, cuando se desea un control de la temperatura, puede usarse un disolvente que hierva aproximadamente a la temperatura de la reacción, y ello puede ser preferible. Los disolventes útiles en el presente procedimiento son muchos; deseándose solamente que dicho disolvente no sea reactivo en las condiciones utilizadas
25 y que sus características de disolución sean tales que disuelva al menos en parte los componentes reactivos. Son adecua-



dos los disolventes hidrocarburoados, tanto alifáticos como aromáticos, los disolventes clorados, los alcoholes, éteres, ésteres y similares. Específicamente, el benceno, tolueno, xileno, hexano, heptano, tetracloruro de carbono, cloroformo, etanol, eter dietílico, etc., son disolventes útiles en el presente proceso.

También pueden utilizarse las técnicas de presión para preparar los productos del presente invento. Así los reactivos pueden disponerse en un recipiente de presión y hacerse reaccionar bajo la presión generada por el vapor de los reactivos y el disolvente (si se utiliza este último). Como quiera que la reacción implica la formación de un mol del producto por dos moles de reactivo, es deseable la aplicación de presión.

15 Poniendo en evidencia el uso de un recipiente de presión, el ejemplo 3 muestra cómo 1,2,3,4,10,10-hexacloro-1,4-metano-5-metil-5,8-oxa-1,4,4a,5,8,8a-hexahidronaftalina puede prepararse a partir de 2-metilfurano y hexaclorobiciclo-[2.2.1]-2,5 heptadieno.

20 EJEMPLO 3.

Se dispone 1,2,3,4,7,7-hexaclorobiciclo-[2.2.1]-2,5 heptadieno en un recipiente de presión y se calienta a 155°C. Una cantidad equimolar de 2-metilfurano se envía a bomba al recipiente durante un periodo de una hora y la mezcla de reacción se mantiene a unos 155°C durante 25 otras 4 horas. Después de este período, se deja que se enfríe el recipiente de reacción y el producto deseado se aísla y



7 JUL

purifica por cristalización reiterada desde metanol.

Análogamente, la reacción con 2,5-dimetilfu-
rano y dicho heptadieno da como resultado 1,2,3,4,10,10-
hexacloro-1,4-metano-5,8-dimetil-5,8-oxa-1,4,4a,5,8a-
5 hexahidroaftalina.

Los compuestos del presente invento poseen
actividad insecticida superior para una gran variedad de
plagas de insectos. Por ejemplo, la tabla I muestra la to-
xicidad de la 1,2,3,4,10,10-hexacloro-1,4-metano-5,8-oxa-
10 1,4,4a,5,8,8a-hexahidronaftalina para larvas del gusano
del ejército del Sur del tercer periodo. Esta tabla indi-
ca la mortalidad porcentual a dos bajos niveles de dosifi-
cación con dos réplicas para cada nivel de dosificación.
La aplicación se hizo sumergiendo hojas de judías en sus-
15 pensiones de polvo humectables del tóxico y dejando que las
larvas se pusieran en contacto con las hojas.

TABLA I

20	Concentración de tóxico en 0,453 kgrs. por 400 litros	Atontamiento porcentual después de		
		24 h.	48 h.	72 h.
	4	100	100	100
		100	100	100
	1	100	100	100
		90	100	100

25 La tabla II muestra la toxicidad de este com-
puesto para cucarachas alemanas hembras adultas, usando 10
cucarachas por ensayo y proporcionando agua y reposo. El tó-
xico se aplicó por inyección.

209863

7 JUL 1963

TABLA II

	Dosisificación en microgramos de tóxico	Porcentaje paralizado después de			
		24 h.	48 h.	72 h.	96 h.
5	0.5	100	100	100	100
		100	100	100	100
	1.0	100	100	100	100
		90	90	90	90
10	5.0	100	100	100	100
		100	100	100	100
	10.0	100	100	100	100
		100	100	100	100

15 La Tabla III muestra la toxicidad de este material para el *Tribolium* adulto registrada después de 24, 48 y 72 horas de exposición a papel de filtro sumergido en una solución del tóxico en acetona y secado durante 4 horas.

TABLA III

20	Porcentaje de tóxico en acetona	Porcentaje de atontamiento después de		
		24 h.	48 h.	72 h.
	0.25	100	100	100
		100	100	100
	5.00	100	100	100
		100	100	100



La tabla IV muestra el atontamiento porcentual entre bichos de asclepias de tercer período registrado después de 24, 48 y 72 horas de exposición a papel de filtro sumergido en una solución del tóxico en acetona y secado durante 4 horas. Se usaron 10 insectos por réplica y se retuvieron en las jaulas de ensayo continuamente durante 72 horas con alimento y agua.

TABLA IV

10	Porcentaje de tóxico en acetona	Porcentaje de atontamiento después de		
		24 h.	48 h.	72 h.
	0,25	100	100	100
		100	100	100
15	5,00	100	100	100
		100	100	100

La Tabla V muestra el atontamiento porcentual entre gorgojos adultos del granero registrado después de 24, 48 y 72 horas de exposición a papel de filtro sumergido en una solución del tóxico en acetona y secado durante 4 horas. Se usaron 20 insectos por réplica y se mantuvieron en las jaulas de ensayo continuamente durante 72 horas sin alimento pero provistos de agua después de 24 horas.



TABLA V

Porcentaje de tóxico en acetona.	Porcentaje de atontamiento después de		
	24 h.	48 h.	72 h.
0.25	100	100	100
5.0	100	100	100
	100	100	100
	100	100	100

La tabla VI muestra el porcentaje de atontamiento entre cucarachas alemanas machos adultos registradas después de 24, 48 y 72 horas de exposición a tiras de papel arrugado sumergidas en una solución del tóxico en acetona y secadas durante 24 horas. Se usaron 20 insectos por réplica y se mantuvieron en las jaulas de ensayo continuamente durante 72 horas con alimento y agua.

TABLA VI

Porcentaje de tóxico en acetona.	Porcentaje de atontamiento después de		
	24 h.	48 h.	72 h.
0.5	100	100	100
	100	100	100
	100	100	100

Es evidente por estos datos que los compuestos del presente invento son insólitamente versátiles y que exhiben un elevado grado de toxicidad para muchos y variados tipos de plagas de insectos. Así, tienen utilidad adicional al poder utilizarlos en muchos campos de aplicación en el terreno agrícola y doméstico.

Los compuestos del presente invento pueden

209863.



utilizarse y aplicarse como único ingrediente activo dispersado en portadores o vehículos, tales como polvos, disolventes, dispersiones acuosas u otros soportes frecuentemente usados en la técnica. Además, los compuestos del presente invento pueden usarse en combinación con otros insecticidas y fungicidas.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 5 de Julio de 1952, bajo el número 297.397, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- O - N O T A - O -

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

1ª. - Un procedimiento de preparar una nueva composición de materia, caracterizado por hacer reaccionar un furano con un hexahelobiciclo-[2.2.1]-2,5-heptadieno en la síntesis de Diels - Alder.

2ª. - Un procedimiento según se reivindica

209863



en el punto 1, caracterizado porque el hexahalobicciclo-
[2.2.1]-2,5-heptadieno comprende 1,2,3,4,7,7-hexacloro-
bicciclo-[2.2.1]-2,5-heptadieno.

3^a. - Un procedimiento según se reivindica
5 en el punto 1 o en el 2, caracterizado porque se hace
reaccionar furano con el heptadieno.

4^a. - Un procedimiento según se reivindica
en los puntos 1 ó 2, caracterizado porque 2-metil furano
se hace reaccionar con el heptadieno.

10 5^a. - Un procedimiento según se reivindica
en los puntos 1 ó 2, caracterizado porque se hace reaccio-
nar 2,5-dimetil furano con el heptadieno.

6^a. - Un procedimiento de preparar un nuevo
aducto de Mels-Alsder caracterizado por hacer reaccionar
15 un furano con 1,2,3,4,7,7-hexaclorobicciclo-[2.2.1]-2,5-
heptadieno.

7^a. - Un procedimiento de preparar una nueva
composición de materia.

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

Esta Memoria consta de trece hojas escritas
por una sola cara.

Madrid,

7 JUL 1953

P. A.

Alberto de Elzabur
Por Poder

DG/.