

P - 11.139.-

Nº 23662 - Case D. 175-A
Serial Nº 297.398.

20 9864



22 JUL 1953

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
d e

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

Nº 209.864 formulada el 19 de Junio de 1.953

e n

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 America, por:

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

Este invento se refiere a un nuevo grupo
de composiciones de materia. Más específicamente, este
invento se refiere a un grupo de compuestos que se carac-
teriza en parte por tener una estructura de naftalina
parcialmente hidrogenada con los átomos de carbono 1,4



22
20 9864

y 5,8 puenteados respectivamente por un grupo endometano y un piente de oxígeno y conteniendo un ciclo epóxido adicional. Estos compuestos se caracterizan además porque están hexahalogenados en posiciones fijas y conocidas. Los compuestos del presente invento son, por consiguiente, hexahalo-1,4-metano-5,8-oxa-6,7-epoxioctahidronaftalinas. Los presentes compuestos contienen así cada uno dos átomos de oxígeno que son cada uno un componente de un ciclo.

La nomenclatura química usada en esta Memoria para denominar los compuestos del presente invento se conforma con las normas y ejemplos expuestos en "The Ring Index", de Patterson y Capell, A.C.S. Monograph Series, No. 84, 1.940.

Los compuestos del presente invento son inesperadamente activos desde el punto de vista de las plagas y son insectividas muy valiosos para la represión tanto inmediata como residual de las plagas de insectos.

En sentido general, los productos del presente invento se preparan epoxidando el aducto de Diels-Alder de un furano con 1,2,3,4,7,7-hexaclorobiciclo-[2.2.1]-2,5-heptadieno. La reacción de Diels-Alder para preparar dicho aducto es una en la cual el componente furano actúa como el dieno. En el presente caso "un furano" quiere incluir compuestos que tienen la estructura heterocíclica básica diénica con jugada, tal como furano, 2-metil furano y 2,5-dimetil furano.

El 1,2,3,4,7,7-hexaclorobiciclo-[2.2.1]-2,5-

22 JUL



20 9864

5 heptadieno puede prepararse haciendo reaccionar hexacloro-
ciclopentadieno con cloruro de vinilo para formar el aduc-
to de Diels-Alder de estos componentes y deshidrohaloge-
nando luego dicho aducto. El ejemplo I ilustra un método
específico para preparar este dieno bicclico.

E J E M P L O I.

10 a) Se dispuso hexaclorociclopentadieno
(2,205 grs., 8,1 moles) en un matraz de 2 litros y 3 bocas,
equipado con un agitador, termómetro y condensador de re-
flujo, que contiene un tubo de entrada de gas equipado
con un rociador que se extiende por debajo de la superfi-
cie del hexaclorociclopentadieno. Mientras se mantiene
15 el hexaclorociclopentadieno a 200° C. se hizo barbotear
cloruro de vinilo continuamente a través de él durante
un periodo de 14 horas. Durante este periodo, se hicieron
reaccionar 482 grs.(7,7 moles) de cloruro de vinilo con
el hexaclorociclopentadieno. El producto de esta rela-
ción , 1,2,3,4,5,7,7-heptaclorobiciclo- $\overline{[2.2.1]}$ -2-hepteno,
20 se purificó por destilación fraccionada en vacío. El pro-
ducto destiló a 147-148° C. (temperatura de la cabeza del
alambique) a una presión (absoluta) de 12 mm. de mercurio.

25 (b) El 1,2,3,4,5,7,7-heptaclorobiciclo-
 $\overline{[2.2.1]}$ -2-hepteno (33,5 grs.) se añadió a una solución en
reflujo de KOH (8 grs.) en etanol absoluto (100 mls.). El
calentamiento se continuó para mantener la mezcla a tempe-
ratura de reflujo durante 3 horas más. Después de este

22 Jul 1953



209864

5 tiempo el etanol se separó por evaporación en el vacío y el residuo se recogió en hexano. La solución hexánica se filtró para separar KCl y KOH ~~no~~ reaccionado. El hexano se separó 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 presión de mercurio (absoluta).

10 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, que es un intermedio de un producto del presente invento.

E J E M P L O I I .

20 1,2,3,4,7,7-hexaclorobiciclo-[2.2.1]-2,5-heptadieno (0,2 moles; 59,8 grs.) se calentó a 165° C. en un matraz de 200 mls. con 3 bocas, equipado con un 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 periodo de 4 horas. Al dejar reposar durante la noche el producto se separó por cristalización de la mezcla de reacción enriada. La mezcla se filtró y los cristales se lavaron con
25 pentano y luego se recrystalizaron dos veces desde metanol. El producto así purificado fundió a 138,7-139,6° C. Se obtuvo el siguiente análisis elemental:



22

209864

	C	H	Cl
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.

10 Otros furanos, por ejemplo, el 2-metil furano o el 2,5-dimetil furano, pueden sustituir al furano específico utilizado en el Ejemplo II para preparar los productos intermedios del presente invento. La reacción en cualquier caso implica una aducción equimolar de los reactivos utilizados, a saber, hexaclorobicicloheptadieno y un furano. Aún cuando el hexaclorobicicloheptadieno
15 tiene dos dobles enlaces, solamente el no sustituido (es decir, aquél cuyos átomos de carbono tienen hidrogeno unido a ellos) es reactivo en el presente caso y, por consiguiente, no han de tomarse precauciones especiales para evitar la reacción en el doble enlace sustituido.
20

En vista de lo que antecede, estos productos intermedios pueden prepararse haciendo reaccionar una relación equimolar de reactivos, o se prefiere un exceso del furano (componente diénico). Pueden utilizarse menores
25 proporciones del componente furano pero ello daría como resultado una utilización incompleta del componente bicíclico y por consiguiente es antieconómico.

La temperatura de la reacción no es crítica porque puede variar sobre una amplia gama de temperatura. Así, puede aducirse un furano con hexaclorobiciclo-



22
20 9864

5 pentadieno a temperaturas entre unos 100° C. a unos 200° C. Las temperaturas excesivamente altas pueden causar alguna descomposición y por consiguiente son indeseables. El uso de temperaturas menores reduce meramente la velocidad de la reacción. Las temperaturas entre unos 125° C. y unos 185° C. son eminentemente adecuadas en cuanto se refiere a la velocidad de la reacción y a la calidad del producto.

10 Como es el caso con la mayoría de las reacciones químicas, su velocidad es proporcional a la temperatura. El tiempo de reacción puede variar entre aproximadamente $\frac{1}{2}$ a aproximadamente 10 o más horas, según 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 horas. El uso de temperaturas más elevadas reduce sustancialmente la duración. El tiempo en exceso no es perjudicial ya que después de que la reacción ha tenido lugar, el producto es razonablemente estable. Un tiempo menor que el requerido para completar la reacción da solamente como resultado el que queden algunos componentes sin reaccionar en la mezcla de reacción, pero no afecta a la obtención del producto deseado.

25 La reacción para preparar los productos intermedios del presente invento se realiza preferiblemente en ausencia de disolvente; sin embargo, cuando se desea el control de la temperatura, puede usarse, y ser preferible, un disolvente que hierva aproximadamente a la temperatura de la reacción. Disolventes útiles hay mu-

22 JUL 1944



209864

chos, deseándose solamente que tal disolvente no sea reactivo en las condiciones utilizadas y que sus características de disolución sean tales que disuelva al menos en parte los componentes de la reacción. Los disolventes hidrocarburoados, tanto alifáticos como aromáticos, los disolventes clorados, los alcoholes, los éteres, los ésteres, y similares, son adecuados. Específicamente, son disolventes útiles el benceno, el tolueno, el xileno, el hexano, el heptano, el tetracloruro de carbono, el cloroformo, etanol, éter dietílico, etc.

Pueden utilizarse también las técnicas de presión para preparar los productos intermedios 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 de material por dos moles de reactivos, la aplicación de presión es deseable.

Para ilustrar el empleo de un recipiente de presión en la preparación de productos intermedios para el presente proceso, el Ejemplo III muestra como puede prepararse 1,2,3,4,10,10-hexacloro-1,4-metano-5-metil-5,8-oxa-1,4,4a,5,8,8a-hexahidronaftalina, a partir de 2-metil furano y 1,2,3,4,7,7-hexaclorobiciclo-[2.2.1]-2,5-heptadieno.

E J E M P L O III.

Se dispone en un recipiente de presión



22 III
20 9864

1,2,3,4,7,7-hexacloro-biciclo-2.2.1-2,5-heptadieno y se calienta a 155° C. Una cantidad equimolar de 2-metil furano se envía a bomba dentro del recipiente durante un periodo de una hora y la mezcla de reacción se mantiene a unos 155° C. durante otras cuatro horas. Después de este periodo, el recipiente de reacción se deja enfriar y el producto deseado se aísla y purifica por cristalización reiterada desde metanol.

Análogamente, la reacción con 2,5-dimetil furano en lugar del 2-metil furano en el proceso del Ejemplo III da como resultado 1,2,3,4,10,10-hexacloro-1,4-metano-5,8-dimetil-5,8-oxa-1,4,4a,5,8,8a-hexahidronaftalina.

Las citadas hexahidronaftalinas aquí descri^{ta}s se ilustran y reivindican en nuestra solicitud de Patente No. 209.863.

Los productos del presente invento se preparan epoxidando los intermedios antes definidos por reacción de los mismos con un per-ácido orgánico, tal como ácido perbenzóico, peracético, o mono-perftálico. La epoxidación ocurre en el enlace oleránico no clorado, teniendo los átomos de carbono del mismo los números 6 y 7 respectivamente.

Se prefiere que cualquier ácido mineral, tal como el sulfúrico libre, que pueda estar presente en el per-ácido orgánico, sea neutralizado con un material alcalino, tal como acetato sódico. La razón de esto es que el ácido mineral libre puede tender a determinar la rotura de la estructura del anillo de epóxido, disminuyendo con



1053

20 9864

ello el rendimiento del producto deseado.

Las temperaturas ambiente normales o algo elevadas, tales como hasta unos 100° C. son muy satisfactorias para la obtención de los productos de este invento. Se prefiere además que se utilice un exceso molar de perácido orgánico.

El ejemplo IV ilustra la preparación de 1,2,3,4,10,10-hexacloro-1,4-metano-5,8-oxa-6,7-epoxi-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahidronaftalina a partir de 1,2,3,4,10,10-hexacloro-1,4-metano-5,8-oxa-1,4,4a,5,8,8a-hexahidronaftalina.

E J E M P L O IV.-

En un matraz de 250 c.c., con 3 bocas, equipado con un condensador de reflujo, embudo separador, agitador y termómetro, se dispuso 1,2,3,4,10,10-hexacloro-1,4-metano-5,8-oxa-1,4,4a,5,8,8a-hexahidronaftalina (14 gra. disueltos en 40 c.c. de ácido acético glacial). El contenido del matr az se calentó a 75° C. y se añadieron 11,2 c.c. de ácido per cetic  (45,8%) a gotas a través del embudo separador. Después de que esta adición estuvo terminada, se añadió ácido acético glacial (27 c.c.) a la mezcla de reacción y la citada temperatura se mantuvo durante otras 4,5 horas. La magnitud de la reacción se determinó periódicamente titulando una parte alicuota conocida de la mezcla de reacción yodom tricamente. Cuando la reacción fué sustancialmente completa, todo el contenido del matr az



209864

se vertió en agua-hielo. Precipitó material cristalizado y se separó por filtración. Fundía a 211 - 213° C. Este producto se disolvió en éter (800 mls.), se lavó con solución de bicarbonato sódico y se secó sobre Na₂SO₄ anhidro. El éter se evaporó y el residuo se recrystalizó desde una mezcla de acetona-hexano. El producto así purificado fundía a 215 - 217° C. y tenía el siguiente análisis elíctico:

	C	H	Cl
Análisis del producto	34,70%	1,65%	55,26%
Calculado para C ₁₁ H ₆ Cl ₆ O ₂	34,50	1,58	55,26

Similarmente, pueden prepararse 1,2,3,4,10,10-hexacloro-1,4-metano-5-metil-5,8-oxa-6,7-epoxi-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahidronaftalina y 1,2,3,4,10,10-hexacloro-1,4-metano-5,8-dimetil-5,8-oxa-6,7-epoxi-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahidronaftalina a partir de 1,2,3,4,10,10-hexacloro-1,4-metano-5-metil-5,8-oxa-1,4,4a,5,8,8a-hexahidronaftalina y 1,2,3,4,10,10-hexacloro-1,4-metano-5,8-dimetil-5,8-oxa-1,4,4a,5,8,8a-hexahidronaftalina respectivamente, de acuerdo con el método del ejemplo IV.

La Tabla siguiente ilustra la superior toxicidad de 1,2,3,4,10,10-hexacloro-1,4-metano-5,8-oxa-6,7-epoxi-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahidronaftalina para las cucarachas alemanas hembra adultas con el tóxico aplicado por inyección.

<u>Dosificación en microgramos del tóxico.</u>	<u>Porcentaje de parálisis desp. 48 h.</u>
10	100
1	100



L. 1953

20 9864

0,5

100

0,1

40

5 también actividad insecticida superior para una gran variedad de otras plagas de insectos. Pueden utilizarse y aplicarse como solo ingrediente activo dispersado en portadores o vehículos tales como polvos, disolventes y dispersiones acuosas, o en otros vehículos frecuentemente
10 usados en la técnica. Además, los compuestos del presente invento pueden usarse en combinación con otros insecticidas o fungicidas.

15 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América con fecha 5 de Julio de 1.952, bajo el número 297.398, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto-Ley sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

20 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.



208864

son los siguientes:

5 1º.- Un procedimiento de preparar una nueva composición de materia, caracterizado por epoxidar un aducto de Diels-Alder de un furano y un hexahalobiciclo- $\left[2.2.1\right]$ -2,5-heptadieno para formar el 6,7-epóxido de dicho aducto.

10 2º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º, caracterizado por epoxidar el aducto de Diels-Alder de un furano y un 1,2,3,4,7,7-hexaclorobiciclo- $\left[2.2.1\right]$ -2,5-heptadieno.

3º.- El procedimiento según se reivindica en el punto 1º o en el 2º, caracterizado por epoxidar el aducto de Diels-Alder de un furano y el heptadieno.

15 4º.- El procedimiento según se reivindica en los puntos 1º ó 2º, caracterizado por epoxidar el aducto de Diels-Alder de 2-metil furano y el heptadieno.

20 5º.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º ó 2º, caracterizado por epoxidar el aducto de Diels-Alder de 2,5-dimetil furano y el heptadieno.

6º.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado por hacer reaccionar el aducto de Diels-Alder con un perácido orgánico.

25 7º.- Un procedimiento de preparar un nuevo 6,7-epóxido de un aducto de Diels-Alder caracterizado por hacer reaccionar un aducto de Diels-Alder de un furano y 1,2,3,4,7,7-hexaclorobiciclo- $\left[2.2.1\right]$ -2,5-heptadieno con un perácido orgánico.



209864

82.- Un procedimiento de preparar una nueva composición de material.

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

5

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

Madrid, 22 JUL. 1953
P. A.

Alberto de Izabura

Por Efecto