

P.- 12.934.-

MAC/Sd.-  
"Blanket Benzylsulphides"  
Case A.

220191

220.171



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

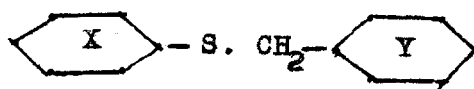
por VEINTE años

a nombre de BOOTS PURE DRUG COMPANY LIMITED, entidad británica, establecida en Station Street, Nottingham, Inglaterra, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR PREPARADOS ACARICIDAS".

El invento se refiere a nuevos sulfuros de benzil fenilo que poseen propiedades valiosas según se ha comprobado.

El invento consiste en los compuestos de la fórmula general





MAR 1933

220191

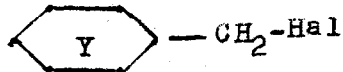
donde el radical fenilo X puede estar sin sustituir o puede llevar como sustituyentes uno o más átomos de cloro, bromo, fluor o yodo y en la cual el radical fenilo Y puede estar sin sustituir o puede llevar como sustituyentes uno o más átomos de cloro, bromo, flúor o yodo, con tal de que el radical fenilo X pueda no estar sin sustituir o estar sustituido con un solo átomo de cloro o uno o más átomos de bromo o de flúor cuando el radical fenilo Y está sin sustituir, y con tal de que el radical fenilo X pueda no estar sin sustituir o pueda no llevar uno o más átomos de cloro o de flúor cuando el radical fenilo Y lleva uno o más átomos de cloro o de flúor.

Hemos descubierto ahora que polvos, dispersiones, emulsiones, humos, nieblas y aerosoles de los compuestos de la citada fórmula general, poseen propiedades que los hacen valiosos para la represión de las larvas y fases activas de mites (Acari) en particular los mites de la araña roja o Tetranychidae, por ejemplo, Tetranychus telarius L y Metatetranychus ulmi Koch. Nuestro invento consiste por tanto en compuestos de la citada fórmula general y en polvos, dispersiones, emulsiones, nieblas, humos y aerosoles de estos compuestos que puedan usarse para fines hortícolas en general.

Los compuestos del invento se obtienen por la reacción del haluro de bencilo sustituido de la fórmula general



220191



donde Hal representa un átomo de halógeno y el correspondiente tiol de la fórmula general



5 en presencia de un agente de condensación alcalino tal como etóxido sódico, siendo los radicales fenilo X e Y como antes se han definido.

Las dispersiones que tienen una fase sólida dispersa de acuerdo con el invento pueden comprender el  
10 ingrediente activo en combinación con un agente dispersante y/o un agente de suspensión en medio acuoso. En gracia a la conveniencia la preparación puede consistir en ingrediente activo mezclado con un agente dispersante y/o un agente de suspensión tal que se forme una dis-  
15 persión cuando la mezcla es añadida a agua. Para facilitar la formación de una dispersión de esta manera, la preparación a diluir puede contener también un disolvente orgánico miscible con agua, por ejemplo, acetona. Las dispersiones de acuerdo con el invento incluyen también  
20 suspensiones en las cuales la fase sólida dispersa se mezcla con una emulsión de aceite y agua, siendo el ingrediente activo esencialmente insoluble en su aceite, cuyo acei-



220191

te es con preferencia un aceite no volátil, por ejemplo, parafina líquida.

Las emulsiones de acuerdo con el invento pueden comprender ingrediente activo en combinación con un agente emulgente y disolvente orgánico, por ejemplo, xileno o un disolvente aromático que hierva dentro de la gama de 80-300°C. Puede ser ventajoso añadir un aceite vegetal o mineral no volátil tal como parafina líquida para que actúe como activador y/o agente de pegajosidad. La composición de emulsión de acuerdo con el invento puede contener también un agente humectante. En gracia a la conveniencia, la composición puede consistir en ingrediente activo mezclado con o en solución en un disolvente orgánico como antes se ha especificado junto con un agente emulgente, y si se desea, un agente humectante, de tal modo que se forme una emulsión al mezclar la composición con agua. Tales composiciones forman también parte de este invento. Las dispersiones y emulsiones acuosas aquí descritas pueden diluirse con agua antes de su aplicación para obtener una concentración final de ingrediente activo dentro de la gama de 0,001 a 10% p/v pero el invento no queda limitado a composiciones que contengan esta concentración de ingrediente activo; la concentración en las soluciones que se empleen depende de los requisitos de la máquina rociador particular que haya de usarse.

Las dispersiones de ingrediente activo en las cuales la base es un diluyente sólido pulverulento forman también parte del presente invento. Tales dispersiones pue-



2

220191

den contener hasta 50% p/v del ingrediente activo.

Hemos descubierto que es posible emplear los compuestos de la citada fórmula general en forma de humos, nieblas y aerosoles. Este método de aplicación es muy conveniente cuando las plantas que seáasea tratar para la re-  
5 presion de los mites están situadas en un recinto cerrado, por ejemplo, en un invernadero.

Por consiguiente, nuestro invento comprende también composiciones para la preparación de nieblas y aeroso-  
10 les acaricidas que contienen como ingrediente activo un compuesto de la citada fórmula general.

En la preparación de nieblas y aerosoles que contienen como ingrediente activo compuestos de la citada fórmula general, el ingrediente activo puede estar disuel-  
15 to en una mezcla de un aceite no volátil, tal como aceite vegetal y un disolvente suplementario miscible, tal como ciclohexanona o acetona. La solución así obtenida puede dispersarse por medios mecánicos o incorporando en la solución un propulsor volátil tal como Freon (una mezcla de  
20 cloro-floro derivados de metano y etano). Los siguientes ejemplos no limitativos ilustran el invento:

#### EJEMPLO 1

En la preparación de sulfuro de p-bromo bencil p-bromo fenilo se disuelve 1 gr. de sodio en una mezcla de  
25 6,3 grs. de p-bromofeniltiol y 100 c.c. de etanol anhidro. A la solución se le añaden 6,9 grs. de cloruro de p-bromo-bencilo y la mezcla se calienta a reflujo durante 1,5 ho-



220191

ras. Se deja que el producto se enfríe y se vierte en 150  
c.c. de agua. El sólido que se separa se aísla por filtra-  
ción y se recristaliza desde alcohol acuoso. Se obtiene  
así sulfuro de p-bromobencil p-bromofenilo en forma de só-  
lido cristalizado que tiene un p.f. de 106-107°C. (Enc.  
5 C 43,9; H 2,7;  $C_{13}H_{10}Br_2S$  requiere C 43,6; H 2,8).

En una forma similar a partir del feniltiol  
y del haluro de bencilo apropiados se preparan los siguien-  
tes compuestos:

- 10 Sulfuro de p-bromobencil fenilo, p.f. 78-79°C.  
(Enc. C 55,6; H 4;  $C_{13}H_{11}BrS$  requiere C 55,9; H 3,9).  
Sulfuro de bencil 2:5-diclorofenilo, p.f. 65°C.  
(Enc. C 57,95; H 3,7;  $C_{13}H_{10}Cl_2S$  requiere C 58; H 3,7).  
Sulfuro de p-bromobencil p-fluorofenilo, p.f. 48-49°C.  
15 (Enc. C 52,4; H 3,3;  $C_{13}H_{10}BrFS$  requiere C 52,5; H 3,4).  
Sulfuro de p-bromobencil p-clorofenilo p.f. 87-88°C.  
(Enc. C 49,6; H 3,05;  $C_{13}H_{10}BrClS$  requiere C 49,8; H 3,2).

#### EJEMPLO 2

En la preparación de sulfuro de p-clorobencil  
p-bromofenilo, una solución de 3,2 grs. de hidróxido sódico  
20 en 50 c.c. de metanol anhidro se añade a una solución  
caliente de 10,9 grs. de cloruro de p-clorobencilo y 13,5  
grs. de p-bromofeniltiol en 50 c.c. de metanol anhidro.  
Después de la adición, la mezcla se calienta a reflujo  
25 durante 30 minutos. La mayor parte del disolvente se eli-  
mina por destilación y un exceso de agua fría se añade al  
residuo. El sólido precipitado se aísla por filtración y



220191

se recristaliza dos veces desde etanol. Se obtiene así sulfuro de p-bromofenil p-clorobencilo en forma de sólido cristalizado que tiene un punto de fusión de 87-88°C (Enc. C 49,6; H 3,2:  $C_{13}H_{10}BrClS$  requiere C 49,8; H 3,2).

5 En una forma similar, a partir del feniltiol y del haluro de bencilo apropiados, se prepara sulfuro de p-fluoro-bencil-p-bromofenilo, p.f. 56,5 - 57,5°C. (Enc. C 52,9; H 3,4:  $C_{13}H_{10}BrFS$  requiere C 52,5; H 3,4).

### EJEMPLO 3

10 En la preparación de sulfuro de p-clorobencil p-yodofenilo una solución de 0,17 grs. de hidróxido sódico en 1 c.c. de agua se añade a una solución de 1 gr. de p-yodofeniltiol y 0,68 grs. de cloruro de p-clorobencilo en 10 c.c. de etanol. La mezcla se calienta a reflujo durante 10 minutos, y se diluye con 10 c.c. de agua. El sólido precipitado se aísla por filtración y se recristaliza desde etanol. Se obtiene así sulfuro de p-clorobencil p-yodofenilo en forma de un sólido cristalizado que tiene un p.f. de 102°C (Enc. C 43,6; H 2,8:  $C_{13}H_{10}ClIS$  requiere C 43,3; H 2,8).

20 En una forma similar, a partir del feniltiol y del haluro de bencilo apropiados, se preparan los compuestos siguientes:

Sulfuro de p-clorofenil p-yodobencilo, p.f. 101°C.

25 (Enc. C 43,5; H 2,8:  $C_{13}H_{10}ClIS$  requiere C 43,3; H 2,8).

Sulfuro de p-yodobencil p-yodofenilo, p.f. 130-131°C

(Enc. C 34,6; H 2,2:  $C_{13}H_{10}I_2S$  requiere C 34,5; H 2,2).



220191

Sulfuro de bencil p-yodofenilo p.f. 75-77°C.

(Enc. C 48,3; H 3,7:  $C_{13}H_{11}IS$  requiere C 47,9; H 3,4).

Sulfuro de p-fluorofenil p-yodobencilo p.f. 54,5-56°C.

(Enc. C 45,3; H 3:  $C_{13}H_{10}FIS$  requiere C 45,3; H 2,9).

5 Sulfuro de p-yodobencil fenilo, p.f. 87-88,5°C.

(Enc. C 48; H 3,5:  $C_{13}H_{11}IS$  requiere C 47,9; H 3,4).

Sulfuro de p-fluoro bencil -p-yodofenilo, p.f. 74-75°C.

(Enc. C 45,7; H 2,8:  $C_{13}H_{10}FIS$  requiere C 45,3; H 2,9).

Sulfuro de p-bromofenil p-yodobencilo, p.f. 117-118°C.

10 (Enc. C 38,8; H 2,4:  $C_{13}H_{10}BrIS$  requiere C 38,5; H 2,5).

Sulfuro de p-bromobencil p-yodofenilo, p.f. 115-116°C.

(Enc. C 38,5; H 2,5:  $C_{13}H_{10}BrIS$  requiere C 38,5; H 2,5).

#### EJEMPLO 4

15 En la preparación de un polvo dispersable, 20 partes en peso de sulfuro de p-bromobencil p-bromofenilo se mezclan íntimamente con 8 partes en peso de Belloid T.D. (un condensado de formaldehído y un sulfonato de alcohol arilo) y 72 partes en peso de caolín. Esta composición puede añadirse a agua para formar una dispersión estable adecuada para uso hortícola.

20

#### EJEMPLO 5

25 En la preparación de una composición adecuada para dilución con agua para obtener una emulsión estable, suficiente sulfuro de p-clorobencil p-bromofenilo se disuelve en una mezcla de 10 partes en volumen de Insem 108 (un emulgente no iónico registrado que se cree es un ester de ácido oleico de un glicol) y 90 partes en volumen de ben-



220191

ceno para obtener una solución que contiene 5% p/v de ingrediente activo.

EJEMPLO 6

5 En la preparación de una composición adecuada para dilución con agua para obtener una emulsión estable, suficiente sulfuro de p-bromobencil fenilo se disuelve en una mezcla de 10 partes en volumen de Insem 108 (un agente emulgente no iónico registrado) que se cree es un ester de ácido oleico de un glicol) y 90 partes en volumen  
10 de benceno para obtener una solución que contiene 10% p/v de ingrediente activo.

Similarmente, pueden prepararse dispersiones y composiciones como se han descrito en los Ejemplos 4, 5 y 6 en las cuales el ingrediente activo específicamente  
15 mencionado es sustituido por cualquiera de los compuestos enunciados en los Ejemplos 1, 2 y 3.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en la Gran Bretaña, el 18 de Febrero de 1954, bajo el número 4833/54, se acoge a los beneficios del artículo  
20 51 del vigente Estatuto Ley sobre Propiedad Industrial.

31 MAY. 1955

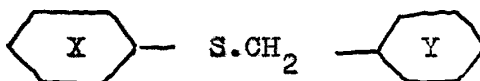


220191

-----  
----- N O T A -----  
-----

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

12. - Un procedimiento para la producción de una composición acaricida, caracterizado porque un compuesto de la fórmula:



10 donde el radical fenilo X puede estar sin sustituir o puede llevar como sustituyentes uno o más átomos de cloro, cromo, fluor o yodo y donde el radical fenilo Y puede estar sin sustituir o puede llevar como sustituyentes uno o más átomos de cloro, bromo, fluor o yodo, con tal de que  
15 el radical fenilo X pueda estar sin sustituir o estar sustituido con un solo átomo de cloro o uno o más átomos de bromo o de fluor cuando el radical fenilo Y esté sin sus-



371

220191

5 tituir, y con tal de que el radical fenilo X pueda estar sin sustituir o puede no llevar uno o más átomos de cloro o de fluor cuando el radical fenilo Y lleva uno o más átomos de cloro o de fluor, se mezcla con un diluyente o vehículo.

2º. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º, caracterizado porque el compuesto mezclado con el diluyente o vehículo es uno o más de los siguientes:

- 10 p-Bromobencil p-bromofenil sulfuro
- p-Bromobencil fenil sulfuro
- Bencil 2:5 -diclorofenil sulfuro
- p-bromobencil p-fluorofenil sulfuro
- p-Bromobencil p-clorofenil sulfuro
- p-Clorobencil p-bromofenil sulfuro
- 15 p-Fluorobencil p-bromofenil sulfuro
- p-clorobencil p-yodofenil sulfuro
- p-Yodobencil p-clorofenil sulfuro
- p-Yodobencil p-yodofenil sulfuro
- Bencil p-yodofenil sulfuro
- 20 p-Yodobencil p-fluorofenil sulfuro
- p-Yodobencil fenil sulfuro
- p-Fluorobencil p-yodofenil sulfuro
- p-Yodobencil p-bromofenil sulfuro
- p- Bromobencil p-yodofenil sulfuro

25 3º. - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º ó 2º, caracterizado porque el diluyente o vehículo es un agente dispersante y/o un agente de suspen-



220191

si3n de modo que se forme una dispersi3n cuando la mezcla se a3ade a agua.

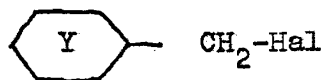
42. - Un procedimiento seg3n se reivindica en los puntos 12 3 22, caracterizado porque el diluyente o veh3culo es un agente emulgente y un disolvente org3nico con o sin un agente humectante.

52. - Un procedimiento seg3n se reivindica en los puntos 12 3 22, caracterizado porque el diluyente o veh3culo es un agente dispersante y/o de suspensi3n junto con un agente emulgente, aceite de parafina y agua.

62. - Un procedimiento seg3n se reivindica en los puntos 12 3 22, caracterizado porque el diluyente o veh3culo es un aceite no vol3til y un disolvente complementario miscible y la composici3n resultante es adecuada para producir una niebla o aerosol.

72. - Un procedimiento seg3n se reivindica en los puntos 12 3 22, caracterizado porque el diluyente o veh3culo es un compuesto generador de humo.

82. - Un procedimiento para preparar un compuesto con la f3rmula designada en el punto 12, caracterizado porque un haluro de bencilo sustituido de la f3rmula general

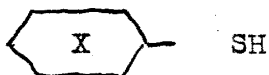


se condensa en presencia de un agente condensador alcalino con un tiol de la f3rmula general



31 MAY 1951

220191



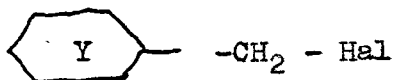
donde los radicales fenilo X e Y son como se ha especificado en el punto 1º y Hal es un átomo de halógeno.

5 9º. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 8º, caracterizado porque el haluro usado es un cloruro.

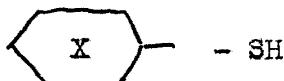
10 10º. - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 8º ó 9º, caracterizado porque la condensación se efectúa en presencia de hidróxido sódico en un medio alcohólico.

11º. - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 8º y 9º, caracterizado porque la condensación se efectúa en presencia de etóxido sódico en un medio anhidro.

15 12º. - Un procedimiento para la producción del constituyente activo de un preparado acaricida según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 11º., caracterizado porque un haluro de bencilo sustituido de la fórmula general



20 se condensa en presencia de un agente de condensación alcalino con un tiol de la fórmula general:



en el cual los radicales fenilo X e Y son como se ha espe-

31



220191

cificado en el punto 1º y Hal es un átomo de halógeno.

13º. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 12º., caracterizado por que el haluro usado es un cloruro.

5 14º. - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 12º, ó 13º, caracterizado por que la condensación se efectúa en presencia de hidróxido sódico en un medio alcohólico.

10 15º. - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 12º ó 13º, caracterizado por que la condensación se efectúa en presencia de etóxido sódico en un medio anhidro.

16º. - Un procedimiento para producir preparados acaricidas.

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

Esta Memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 31 MAY 1955

P. A.  
Albano de Elizaga  
Per. Faber

AR/.