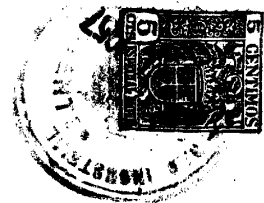


233147



233141

MEMORIA DESCRIPTIVA

DE LA

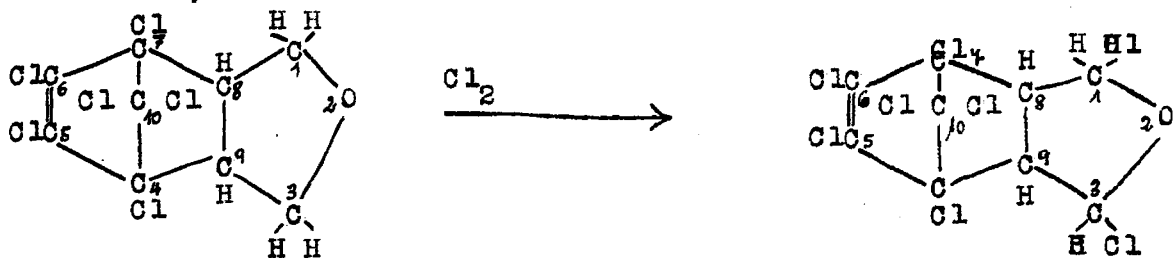
PATENTE DE INVENCION

que por 20 años, para España y sus Posesiones, se solicita a favor de la firma RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en OBERHAUSEN-HOLTEN (Alemania), por : "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE INSECTICIDAS".-

--o-o-o-o-o-o-o--

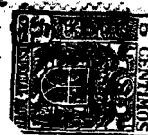
Mediante clorificación de 4.5.6.7.10.10-hexacloruro-4.7-metilen-4.7.8.9-tetrahidroftalano puede obtenerse con buenos resultados en el volumen de producción 1.3.4.5.6.7.10.10-octacloruro-4.7-metilen-4.7.8.9-tetrahidroftalano para lo cual se aplica la forma de reacción siguiente :

5



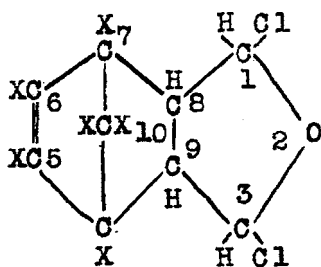
El éster octoclorificado de esta manera posee características insecticidas muy buenas y es, tanto en estado no diluido como en

233181



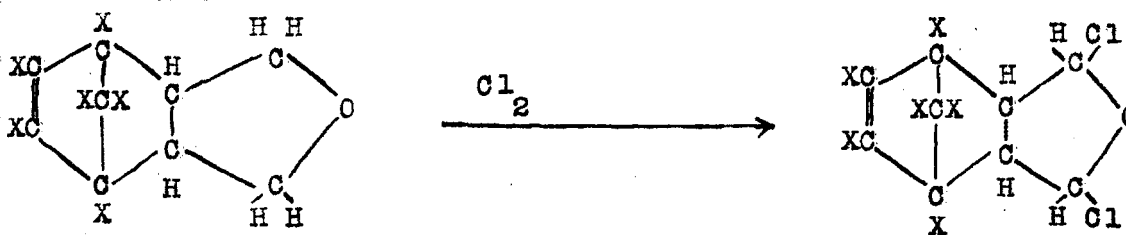
preparación confeccionada, un producto muy bueno para la lucha contra insectos mordientes y chupantes.

10 Se ha encontrado que este efecto insecticida no está limitado al 1.3.4.5.6.7.10.10-octacloruro-4.7-metilen-4.7.8.9-tetrahidroftalano sino que el mismo se extiende tambien a tales éteres halogenados que contienen en la parte de hepteno bicyclico de la molécula fluor y cloro. Se trata en esto de combinaciones de la fórmula general:



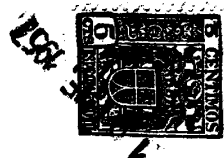
15 en que se señala con X un sustituyente que puede consistir en fluor o cloro. Estas nuevas combinaciones sirven para la lucha contra insectos y poseen un elevado efecto inicial. En relación con el 1.3.4.5.6.7.10.10-octacloruro-4.7-metilen-4.7.8.9-tetrahidroftalano se consigue con las combinaciones según invención mucho más fácilmente la mortalidad de 100% de una población de insectos.

20 Las nuevas combinaciones se obtienen según invención por clorificación de tetrahidroftalanos de endometileno hexahalogenados según la siguiente fórmula de reacción en la cual se indica con X un átomo de fluor o cloro :



25 Para la clorificación son adecuados todos los procedimientos que arrojan una sustitución en el anillo tetrahidrofuránico del tetrahidroftalano endometilénico. Pormadmisión de dos átomos de cloro por cada molécula de la materia base se obtiene productos de clorificación de efectos óptimos. La clorificación se realiza por ejemplo de la forma co-

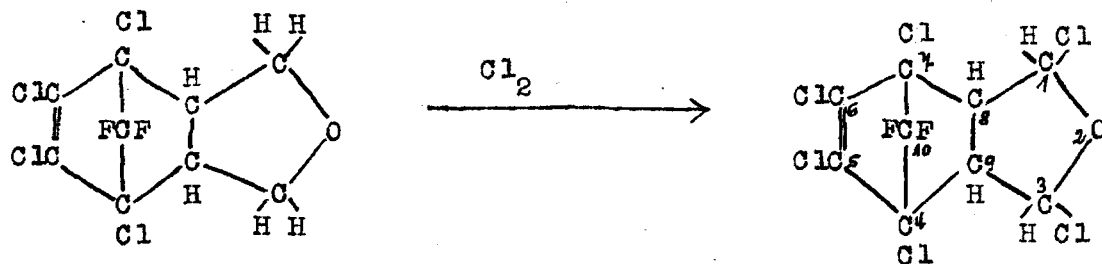
233141



30 rriente por la introducción de cloro gaseoso en una solución hirviente
 de ftalanda hexahalogenado en tetracloruro de carbono u otros diluyen-
 tes adecuados; pero se pueden trabajar tambien con productos de clori-
 ficación de los cuales se puede separar el cloro fácilmente por esci-
 sión, por ejemplo, con cloruro sulfurilico o cloruro de succinimida.-

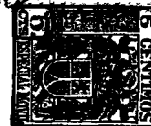
35 La clorificación puede realizarse tambien sin aplicación de un
 disolvente. En este caso se lleva el ftalano hexahalogénico en contacto
 inmediato con cloro gaseoso o productos de clorificación adecuados y -
 tal vez con un producto portador de cloro, por ejemplo $AlCl_3$. La doble
 descomposición puede realizarse a temperatura del ambiente, pero es -
 tambien ventajoso, cuando se excita o mantiene la reacción por calor
 40 luz, o adiciones catalíticas adecuadas. La clorificación puede reali-
 zarse en forma continua o discontinua en recipientes de vidrio o apa-
 ratos de metal esmaltados. Según las condiciones de trabajo se persi-
 gue la admisión de cloro gravimetricamente o sacando pruebas del reci-
 piente de reacción, determinando el contenido de cloro. Se considera
 45 eterminada la reacción cuando se haya alcanzado el grado deseado de la
 halogenación, importando el mismo dos átomos de cloro por ~~2~~ moleculas
 gramos de la materia base, más la cantidad de halogeno ya existente en
 la misma.-

50 Por clorificación de 10.10-difluoruro-4.5.6.7-tetracloruro-
 4.7-metilen-4.7.8.9-tetrahidroftalano se obtiene por ejemplo el 10.10.
 difluoruro-1.3.4.5.6.7.-hexacloruro-4.7-metilen-4.7.8.9-tetrahidroftala-
 no según la fórmula de la reacción siguiente en un volumen de producción
 de 85 % de la teórica.



55 Se ha encontrado que en esta reacción de clorificación no -
 tiene lugar ningún intercambio con cloro del fluor unido con la parte

- 4 233171



de hepteno bicíclico de la molécula de ftalano.

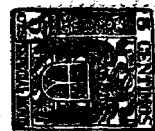
55 Los productos de reacción obtenibles según invención son -
combinaciones blancas cristalizadas. El 10.10-difluoruro-1.3.4.5.6.7
hexacloruro-4.7-metilen-4.7.8.9-tetrahidroftalano tiene un punto de
fusión de 91°. (corregido), siendo el mismo muy soluble en disolven-
tes orgánicos corrientes, por ejemplo, en alcoholes, éteres, queto-
nas, ésteres o hidrocarburos, en agua es prácticamente insoluble dicha
combinación, siendo constante al aire el producto de clorificación ob-
tenido según invención, también en contacto con agua.-

60 Para la obtención de las nuevas combinaciones pueden servir
como materia base todos los tetrahidroftalanos endometilénicos hexaha-
logenados que contienen en su parte de hepteno bicíclico fluor y cloro.
Dichas materias base puede obtenerse de la manera conocida, por ejemplo,
por la reacción Diels-Alder de 2.5-dihidrofurano y de ciclopentadinas
65 hexahalogenadas.

Ejemplo 1º.-

70 Primero se calentaba 46'8 gramos (0'2 mol) de 5.5-difluoruro-
1.2.3.4-tetracloruro-ciclopentadina (punto de ebullición 5 mm 46-52°,
coeficiente de refracción $n_D^{20} = 1,4998$) con 28'0 gramos (0'4 mol) de 2.5-
dihidrofurano-15 horas en un tubo cerrado a 100°. El producto de reac-
ción marrón era vaciado del tubo por enjuagado mediante éter de petró-
leo, siendo separados el dihidrofurano excedente y el éter de petróleo
por destilación. El residuo aceitoso pardusco, al que se añadía 15 ml.
75 de éter de petróleo daba por resultado después de algún tiempo de re-
poso en la nevera una pasta cristalina que era aspirada. Después del -
secado sobre cerámica se obtenía 55'2 gramos (89% de la teórica) de un
cristalizado coloreado en pardusco. Por recristalización en éter de pe-
tróleo con adición de medios decolorantes se producían agujas del pun-
to de fusión de 58-60°C.-

80 Este producto de reacción purificado hasta un punto de fu-
sión de 60-62°. (corregido) tenía un olor agradable de la clase de al-
canfor y era muy soluble en los disolventes orgánicos habituales. Se



233151

trataba del 10.10-difluoruro-4.5.6.7.-tetracloruro-4.7-metilen-4.7.8.9-tetrahidroftalano prácticamente puro.

85 Ahora eran disueltos 31'0 gramos (0'1 mol) de 10.10-difluoruro-4.5.6.7.-tetracloruro-4.7-metilen-4.7.8.9-tetrahidroftalano (P.F.= 61-62°) en 150 cm³ de tetracloruro de carbono y gasificados en la temperatura de ebullición bajo los rayos de una luz ultravioleta (lámpara de 8 varios en distancia de 5-6 cm. del recipiente de reacción) durante .90 4 $\frac{1}{2}$ horas con 5.4 litros de cloro. El disolvente era separado por destilación y mezclado el residuo aceitoso incoloro con un poco de éter de petróleo. Casi al momento empezaba la separación de una masa cristalina blanca que tenía un punto de fusión de 73°. (al principio) y un contenido de halogeno de 10'3 % de fluor y 55'7% de cloro.

95 La mezcla de clorificación obtenida era recristalizada en éter de petróleo, resultando 32'5 gramos de 10.10-difluoruro-1.3.4.5.6.7.-hexacloruro-4.7-metilen-4.7.8.9-tetrahidroftalano con un punto de fusión de 86-88°. El punto de fusión corregido de la combinación analíticamente pura estaba alrededor de 91°.

100 El volúmen de producción importaba el 85% de la cantidad teóricamente posible.

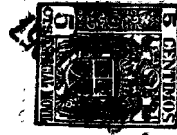
Ejemplo 2°.

De la manera descrita en ejemplo 1°. se gasificaba 10'3 gramos (0'033 mol) del 10.10-difluoruro-4.5.6.7.-tetracloruro-4.7-metilen-105 4.7.8.9-tetrahidroftalano disueltos en 30 cm³. de tetracloruro de carbono con 2'7 litros de cloro. Una vez separado por destilación se obtenía un producto de reacción cuyo contenido en halogeno era 9'7% de fluor y 57'0 % de cloro. De la mezcla de clorificación se separaban después de poco tiempo 4'5 gramos del 10.10-difluoruro-1.3.4.5.6.7-hexacloruro-110 4'7 metilen-4.7.8.9-tetrahidroftalano.

Ejemplo 3°.-

Correspondiente al ejemplo 1°. se disolvía 18'6 gramos de (0'6 mol) del 10.10-difluoruro-4.5.6.7.-tetracloruro-4.7-metilen-4.7.8-

2331A1



115 9-tetrahidroftalano en 50 cm³. de tetracloruro de carbono y se los ga-
sificaba con 12'2 litros de cloro. Después del acabado corriente resul-
taban 24'5 gramos de un aceite incoloro que tenia un contenido de fluor
de 9'2 % y un contenido de cloro 59'6 %. El aceite podía destilarse en
alto vacio pasando su punto de ebullición (0'4 mm.Hg.) de 112-122°. El
120 destilado tenia un coeficiente de refracción de $n_D^{18}=1'5492$, arrojando
según el análisis cromatográfico todavía un contenido de aproximadamen-
te 10 % del 10.10-difluoruro-1.3.4.5.6.7.-hexacloruro-4.7-metilen-4.7.
8.9-tetrahidroftalano.

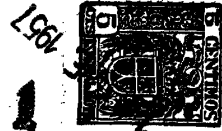
Ejemplo 4º.-

125 31'0 gramos (0'1 mol) del 10.10-difluoruro-4.5.6.7.-tetraclo-
ruro-4.7-metilen-4.7.8.9-tetrahidroftalano, 32'5 gramos (0'22 mol) de
cloruro sulfurílico y 50 cm³. de tetracloruro de carbono eran calenta-
dos con adición de 0'3 gramos de peróxido de benzol diez horas bajo -
reflujo. Después de la concentración por evaporación en vacio era ad-
mitido el residuo en éter, lavado en cada proceso una vez con solución
130 de bicarbonato y con agua, siendo secada finalmente la capa etérica so-
bre sulfato sódico calcinado. Una vez separado por destilación el éter
se obtenia 35 gramos (92 % del teórico) de una masa de cristal amari-
lla hasta marrón que tenia, después de purificarla con éter de petró-
leo y productos decolorantes, un punto de fusión de 85-88°..

135 Los tetrahidroftalanos que se obtienen según invención y que
contienen fluor y cloro son insecticidas valiosos que tienen, en rela-
ción con los ftalanos de igual constitución que contienen solo cloro,
la ventaja de que son necesarios para alcanzar una mortalidad del 100%
(por ejemplo entre musca doméstica) espesores de capas esencialmente -
140 más reducidas.-

Para comprobar este hecho se aplicaba oportunamente 20 mos-
cas domésticas (musca doméstica) de 4 dias de edad, o sea solo hembras
por tener las mismas mayor resistencia en relación a los machos. Las
moscas de ensayos se introducian desde sus jaulas en un matraz de bo-
145 la, donde después de un ligero endormecimiento con ácido carbónico ga-

233141



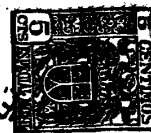
seoso se seleccionaban las hembras. En un tubito de ensayo se introdu-
cía cada vez 20 animales hembras, teniendo dichos tubitos la forma ci-
lindrica y una superficie interior de 73 centímetros cúbicos. Las sys-
tancias insecticidas se metian en diferentes concentraciones que salian
150 de una dilución con éter de petróleo sobre la superficie interior de es-
tos tubitos, siendox calculado el espesor de la capa en μ/cm^2 . Después
de una permanencia de 30 minutos se pasaban las moscas a jaulas de con-
valescencia en que encontraban agua y azúcar. Todas las manipulaciones
se realizaban a una temperatura del ambiente de $20 \pm 1^{\circ}$. y a humedad re-
155 lativa de aire de 60-75%.-

Se observaban las moscas y después de 60, 90, 120 y 150 y 180
minutos se ponian el número de animales que se encontraban irreversible-
mente en posición boca arriba en proporción con la suma total de moscas
aplicadas. En evitación de pequeñas variaciones de sensibilidad entre -
160 las moscas se sacaba de 10 ensayos que seguian uno detrás del otro los
valores promedios.-

En la tabla a continuación se confronta uno de los nuevos pro-
ductos de clorificación que en lo principal consiste en 10-10-difluoruro-
1.3.4.5.6.7-hexacloruro-4.7-metilen-4.7.8.9-tetrahidroftalano, en depen-
165 dencia de tiempo y espesor de la capa aplicada, con el 1.3.4.5.6.7.10.10-
octacloruro-4.7-metilen-4.7.8.9-tetrahidroftalano.

Se distingue claramente el superior efecto inicial del nuevo
producto activo que contiene fluor y cloro, en relación con la combina-
ción de la misma estructura carbónica que contiene solo cloro. Mientras
170 que con un espesor de la capa de insecticida de $1'37 \mu/cm^2$ o $6'85 \mu/cm^2$.
era matado dentro de 120 minutos con la combinación ultimamente menciona-
da el 80; respectivamente, el 87 % de la población de insectos, se podía
conseguir con el producto activo según la invención y en las mismas con-
diciones una mortalidad de 100%. Dichoméxito no se conseguía solo en mos-
175 cas sino tambien en calandras granaria, calandra orycea y otros insectos
dañinos.-

Muy en particular es ventajoso, cuando se puede efectuar la



180

clorificación hasta el extremo que se origina productos de reacción que dentro del anillo tetrahidrofuránico del ftalano de endometileno contiene aproximadamente 1'7-2'5 átomos del cloro por término medio. Dichos contenidos de cloro resultan por el hecho de que en la clorificación admite una parte de las moléculas de ftalano endometilénico forzosamente más o menos de 2 átomos de cloro en el anillo de tetrahidrofurano.-

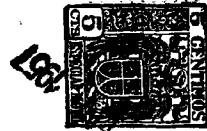
Tiempo en minutos	Animales irreversiblemente dañados al aplicar.					
	1.3.4.5.6.7.10.10-octa-cloruro-4.7-metilen-4.7.8.9-tetrahidroftalano - en una densidad de capa de μ/cm^2 .			Mezcla de clorificación según ejemplo 1º en una densidad de capa de μ/cm^2 .		
	6,85	1,37	0,685	6,85	1,37	0,685
60	61 %	48 %	37 %	98 %	93 %	87 %
90	72 %	67 %	46 %	99 %	96 %	90 %
120	87 %	80 %	52 %	100 %	100 %	92 %
150	89 %	81 %	55 %	100 %	100 %	95 %
180	90 %	81 %	58 %	100 %	100 %	98 %

Ejemplo 5º.-

185

Se descomponía tetrafluoruro-dicloruro-ciclopentadina, también sin destilación fraccionada, con 2.5-dihidrofurano. De la manera descrita en ejemplo 1º. se calentaba en este proceso 21 gramos de tetrafluoruro-dicloruro-ciclopentadina con 15 gramos de 2.5-dihidrofurano en una bomba tubular 16 horas a 120º-125º C. El producto de reacción originado de color marrón era fraccionado en vacío, obteniéndose 14'6 gramos de un líquido amarillento ligero que hervía entre 90 y 110º C. bajo presión de 1 mm.Hg., cuyo contenido de halógeno correspondía al 4.5.10.10-tetrafluoruro-6.7-dicloruro-4.7-metilen-4.7.8.9-tetrahidroftalano.

190



233151

De este producto de destilación se trataba de la manera indicada en ejemplo 4º. 13'8 gramos den 2'3 litros de cloruro gaseoso. Una vez separado el disolvente se obtenía como producto de reacción - 17'2 gramos de un residuo claro viscoso.

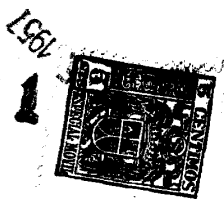
La destilación en vacío de la mezcla de clorificación daba por resultado una fracción principal que hervía a una presión de 0'1 mm.Hg. a 98-109°C. y que consistía en 4.5.10.10-tetrafluoruro-1.3.6.7 tetracloruro-4.7-metilen-4.7.8.9-tetrahidroftalano.

Fórmula : C₉H₄OFCl₄ peso molecular :: 345'96

Análisis: Calculado: Encontrado:
F = 21'97 % F = 21'60 %
Cl = 41'00 % Cl = 40'49 %

Dicha combinación tenía los efectos insecticidas en musca doméstica, calandra granaria, oricea e insectos similares como se indica en la tabla a continuación :

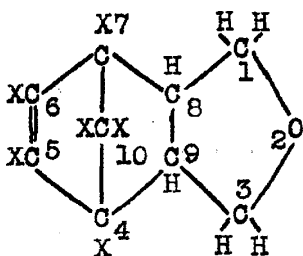
Table with 5 columns: Time in minutes, and four columns of percentages for different application densities (13.7, 6.85, 1.37, 0.685). Rows show results at 60, 90, 120, 150, and 180 minutes.



- REIVINDICACIONES -

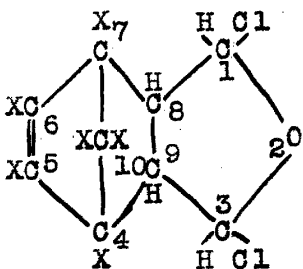
Se reivindica como de la propia y nueva invención la propiedad y explotación exclusivas de :

210 1.- Procedimiento para la fabricación de insecticidas, caracterizado - porque se transforman combinaciones de la fórmula general :



en que indica X fluor o cloro, por tratamiento con productos de clorificación en 4.5.6.7.10.10-hexa-(fluoruro-y cloruro)-4.7-metilen-4.7.8.9-tetrahidroftalanos clorificados en la posición 1.3, de la fórmula general :

215



220 2.- Procedimiento para la fabricación de insecticidas, según 1ª reivindicación, caracterizado porque se realiza la clorificación de los ftalanos endometilénicos que contienen fluor y cloro hasta tal extremo que - contienen los productos de reacción por término medio aproximadamente 1'7 hasta 2'5 átomos de cloro en el anillo tetrahidrofuranico de la molécula.-

3.- "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE INSECTICIDAS".

Consta la presente memoria de diez hojas numeradas y mecanografiadas en una sola cara.

MADRID, 19 Enero de 1.957-

RODOLFO DE LA TORRE
P. E.
[Handwritten signature]