

Nº 1.957

Expediente núm.

238149

938149



REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE** INVENCIÓN por 20 años, en España

a favor de

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT, de nacionalidad

alemana domiciliado en OBERHAUSEN-HOLTEN (Alemania)

calle de núm.

por:

PROCEIMIENTO PARA LA FABRICACIÓN DE INSECTICIDAS

DE SUMA EFICACIA.- Prioridad alemana de fecha 31

de octubre de 1.956 R 19920 IV^a/45.-

Nº 4138

Agente Sr. D. Rodolfo de la Torre Roselló

238149



238149

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 DE SUMA EFICACIA".

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

Es conocido reaccionar halogenuros de ácido dialquil-tiofosfórico, especialmente los cloruros correspondientes, con sales alcalinas de diferentes oxipiridinas, obteniéndose productos de fuerte efecto insecticida. La patente francesa 1.105.254 trata por ejemplo de combinaciones del tipo de los esteres de O,O-dialquil-O-oxipiridil- y de ácido tiofosfóricos, en que el resto de oxipiridina puede contener todavía sustituyentes, por ejemplo, un grupo nitro-permanente en p. como insecticida de una eficacia muy grande. Además se sabe por la patente francesa 1.103.577 que la combinación O,O-dialquil-O- β -(2-piridil) - etilmercapto-etilfosfato es un buen insecticida con efecto sistemático contra piojuelos.

Ahora se ha encontrado un nuevo grupo de insecticidas que estan caracterizados por un contenido de productos activos que se -



238 149

obtienen por la reacción de alcoholes de piridina, especialmente, -
15 2-(β -piridil)-etanol - (1), con halogenuros de ácido dialquil-tio-
fosfóricos, tal vez en presencia de piridina u otras bases débiles
ligantes de ácido que no contienen otros grupos funcionales, y espe-
cialmente a temperaturas entre 20 y 150°, preferentemente 60-120°.

Dichos productos son especialmente activos contra la clase
20 de insectos del grupo de la calandra, por ejemplo, calandra granaria.
La reacción que tiene por resultado el nuevo producto activo, puede -
realizarse también sin ninguna adición ligante de ácido.

Al 2-(β -piridil) - etanol - (1) se atribuye una importancia
especial como componente de la reacción, pudiendo obtenerlo por la rea-
25 ción de β -picolina con una solución acuosa de formaldehído a presión.
Ventajosamente se trabaja según E. Profft, Técnica química 7, 511(1955)
con un gran exceso de picolina para impedir en lo máximo la formación -
de dioles. Los alcoholes de piridil pueden producirse sin embargo tam-
bien según cualquier otro procedimiento.

30 Para obtener las sustancias activas según invención se reali-
za la reacción de condensación convenientemente en un diluyente, como -
por ejemplo, benzol u otros hidrocarburos, a una temperatura de reacción
de 20 - 150°, especialmente de 60-120°. La reacción se efectúa ya a -
temperatura ambiente, aunque se necesite en este caso un periodo de rea-
35 ción mucho más largo. La concentración de la solución debe importar -
aproximadamente 6 - 90% preferentemente, 30 - 70%, en relación con los
participantes presentes en la relación. En lugar de un diluyente se pue-
de trabajar en uno u otro caso también con alcohol de piridina exceden-
te, considerándose el mismo derivado de piridina como diluyente. La rea-
40 ción puede efectuarse a presión normal pero también a sobrepresión. Si
se desea trabajar en presencia de diluyentes de bajo grado de ebullición
se debe trabajar preferentemente a presión.

Durante la reacción se forman generalmente dos fases. La combi-
nación sumamente activa está en la fase superior líquida, por ejemplo,
45 en la fase de benzol, mientras que es menos activa la fase inferior, vis-

238149



cosa hasta sólida y soluble en agua.

El producto en bruto, aislado de la fase superior, obtenido después de la separación destilativa del diluyente, ostenta un notable efecto insecticida. Así se obtenía por reacción de, 2- (γ-piridil) - etanol - (1) y cloruro de ácido dietil-tiofosfórico para el producto en bruto una LD₅₀^{24h} de 0,062 γ/cm² y LD₉₀^{24h} de 0,12 γ/cm², cuando según el método de Hoskins y Messenger se experimentaba con Musca Doméstica (Véase W.M. Hoskins, P.S. Messenger, Agricultural Control Chemicals Advances in Chimetry Series 1,93-98 (1950)). La fase inferior viscosa posee una eficacia de LD₅₀^{24h} = 0,34 γ/cm², LD₉₀^{24h} = 0,7 γ/cm².

Por destilación a presión reducida (menos de 1 mm. Hg.) puede purificarse el producto en bruto aislado de la fase superior. La fracción principal separada por destilación de la mezcla de reacción descrita a P.E._{0,35} = 118 - 119^a presentaba con ocasión del experimento para averiguar el efecto insecticida sobre Musca Doméstica una LD₅₀^{24h} de 0,09 γ/cm² y una LD₉₀^{24h} de 0,21 γ/cm².

El experimento con calantra granaria se llevaba a cabo conforme el método de Werner Jaurek, Anm. d. Chem. 561, 91, (1948), obteniéndose los resultados reproducidos en la tabla a continuación.

Sustancia activa según invención .	Mortalidad en % al primer día con una densidad de capa de (γ/cm ²)			
	13,0	1,30	0,13	0,013
0,0-dietil-O-(p-nitrofenil)-tiofosfato (marca comercial E-1 605 y Parathion)	100	99	89	68
p,p'-Diclorodifenil-tricloroetano (marca comercial DDT)	-	8	4	2
γ-hexa-cloro-ciclo-hexan (marca comercial Lindan)	100	100	0	0
2,3,4,5,6,7,10,10-octacloro-4,7-endoetilen-2,3,4,7,8,9-hexa-hidro-iden (marca comercial Chlordan)	-	4	2	0

238 149



Las nuevas sustancias activas pueden tratarse a continua-
 ción según los procedimientos conocidos en la técnica, pudiendo apli-
 carlos por ejemplo en preparados que lleguen a emplearse en forma de
 productos a proyectar, añadiendo tal vez estabilizadores, como trie-
 70 tanolamino. Asimismo pueden mezclarse estas sustancias con sustancias
 soporte, por ejemplo, kieselgur, pulverizando los productos obtenidos.
 Otras posibilidades se ofrecen por la utilización de productos a es-
 polvorear, así como de emulsiones, suspensiones, aerosoles o de forma
 análoga.-

75 En los siguientes ejemplos se puede observar la fabricación
 de esta combinación según invención.-

Ejemplo 10.

40,0 gr. de γ -piridil-etanol son reaccionados con 200 cm³ de
 benzol anhidro y 25,6 cm³ de piridina anhidra y calentados, siendo re-
 80 movidos, al mismo tiempo, en un baño de agua a 45°. A dicha solución
 calentada se añade a 45° a gotas 60,0 gr. de cloruro de ácido 0,0 -
 dietil - tiofosfórico. A continuación es calentado esto durante 4 ho-
 ras de 60-65°, quedando en reposo durante la noche. La fase superior
 de benzol es separada por decantación, siendo extraída la fase infe-
 85 rior dos veces más con benzol. Las soluciones de benzol son unidas y
 destiladas en fracciones. Una vez vaporizado el diluyente, se obtienen
 33,1 gr. del producto en bruto que por destilación fraccionada en al-
 to vacío puede ser descompuesto en las siguientes 4 fracciones:

Resultados de experimentos en musca do-
 méstica según Hoskins y otros.

Fracción:	estado de ebullición	n _D ²⁰	LD ₅₀ ^{24h} γ/cm ²	LD ₉₀ ^{24h} γ/cm ²
1 ^a . P.E. 0,8 =	33 - 44°	1.4607	2-5 aprox.	5-8 aprox.
2 ^a . P.E. 0,35 =	44 -118°	1.4893	0,19 "	0,38
Fracción principal				
3 ^a P.E. 0,35 =	118 -119°	1,5616	0,09	0,21
4 ^a P.E. 0,35 =	119 -121°	1,5635	0,38	0,75

238149



Ejemplo 2º.

90 A una mezcla de 82,0 gr. de 2-(γ-piridil) - etanol - (1) y
 200 cm³ de benzol anhidro se añadía lentamente a gotas a 0º 126,0 gr.
 de cloruro de ácido 0,0 - dietil - ditiofosfórico, removiéndolo a con-
 tinuación intensamente todavía 90 minutos a temperatura ambiente.- A
 pesar de la formación de una fase sólida no habían reaccionado toda-
 95 vía los dos componentes, como demostraba el exámen por infrarojo de la
 reacción; calentándose por lo tanto la mezcla, removiéndola, cuatro
 horas de 60-65º. Una vez enfriada hasta la temperatura ambiente se se-
 paraba la fase de benzol de la fase vizcosa hasta sólida separándose
 el diluyente de la fase de benzol por destilación en vacío, pudiendo-
 100 se aislar 72'0 gr. de una combinación de gran eficacia insecticida;
 $n_D^{20} = 1,4760$.

Ejemplo 3º.

A una mezcla de 31,3 gr. de 2-α-piridil)-etanol-(1), 21,0
 gr. de piridina anhidra y 200 cm³ de benzol se añadía a 45º. lenta-
 105 mente a gotas, removiéndolo intensamente, 48,0 gr. de cloruro de áci-
 do 0,0-dietil-tiofosfórico, calentándolo a continuación 4 horas de 60-
 65º. y siguiendo removiéndolo durante la noche a temperatura ambiente.
 Luego se separaban las dos fases, extrayendo la fase inferior tres ve-
 ces con 30 cm³. de benzol cada vez y liberando todas las fases de ben-
 110 zol junto del diluyente mediante la destilación en vacío. El residuo
 obtenido daba por resultado una LD₅₀^{24h} de 0,22 γ/cm². y una LD₉₀^{24h} de
 0,45 γ/cm² sobre musca doméstica; $n_D^{20} = 1,4998$. Por destilación frac-
 cionada se aislaba una fracción PE_{0,4} = 103-112º., $n_D^{20} = 1,5591$, que,
 experimentada en calandra granaria, daba los siguientes resultados:

D,13 γ/cm² = 12 % mortalidad en el 1º dia.
 0,013 γ/cm² = 4 % " " " " "

Ejemplo 4º.

De acuerdo con las condiciones del ejemplo 3º. se fabrican
 los productos de reacción de cloruro de ácido 0'0-dietil-tiofosfórico
 con metanol de 2-,3- y 4-piridina. Los residuos obtenidos, una vez se-

238149



120 parado en vacío el diluyente aplicado (benzol), tenían una LD₅₀^{24 h} en el experimento con mosca doméstica de 0,19 μ /cm² con el metanol de 2-piridina, 0,26 μ /cm² con el metanol de 3-piridina, así como 0,12 μ /cm² con el metanol de 4-piridina. Es notable que también en esta serie posee la combinación μ el mejor rendimiento.

- REIVINDICACIONES -

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

1.- Procedimiento para la fabricación de insecticidas de suma eficacia, caracterizado porque se reaccionan alcoholes de piridina, especialmente 2-(μ -piridil) - etanol - (1) con halogenuros de ácidos dialquiltiofosfórico, o también en presencia de piridina u otras bases débiles y sobre todo a temperaturas entre 20 y 150°, preferentemente, de 60-120°.

135 2.- Procedimiento para la fabricación de insecticidas de suma eficacia, según reivindicación 1ª, caracterizado porque se convierten las sustancias activas de insecticidas obtenidas en productos para proyectar, pulverizar o espolvorear, así como en emulsiones, suspensiones o aerosoles, usándolas otras veces con adición de estabilizadores y en combinación con otros insecticidas.

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

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

MADRID, 18 Octubre de 1.957-

Recibo de la