

250965



PATENTE DE INVENCION

Le A 4910-Span.

Memoria Descriptiva

sobre:

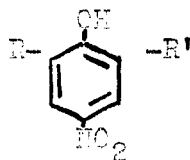
250965

"Procedimiento para la obtención de nuevos compuestos insecticidas".

Solicitante: FARMACIA FRIEDRICH BAYER AGRIENGENSWELESCHELET, entidad alemana, domiciliada en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

La presente invención se refiere a nuevos compuestos insecticidas, que ante todo se han de emplear para la protección de plantas y combatir insectos dañinos, y a un nuevo y ventajoso procedimiento para su obtención.

5. Los nuevos compuestos de la presente invención son los 4-nitrofenoles 2,6-di-terciarioalquilizados de la fórmula general





donde R y R' están por grupos alquilizados terciarios, tales como por ejemplo el grupo butílico terc., el grupo amílico terc. el grupo hexílico terc., etc.

- Entre los agentes para combatir los ácaros
5. dañinos para las plantas han adquirido algunos dinitro-fenoles cierta importancia práctica. Tales compuestos son por ejemplo el 4,6-dinitro-2-diclohexilfenol, el 4,6-dinitro-2-sec.-amylfenol y el 4,6-dinitro-2-caprilo-fenolcrotonato.
 10. Comparados con los compuestos orgánicos de fósforo y con los acaricidas de la familia de los polvos de DDT, se han mantenido con un valor práctico subordinado ya que, en parte, no satisfacen totalmente con respecto a la compatibilidad con las plantas.
 15. El desarrollo resistencial constantemente en aumento de los ácaros de araña contra los acaricidas usuales en el mercado hizo necesario buscar nuevas materias activas que sean totalmente eficaces contra estas nuevas razas de ácaros. Especialmente urgente es la necesidad en acaricidas para combatir los resistentes ácaros en la fruticultura y en el cultivo del algodón. Se ha podido
 20. comprobar que los 4-nitrofenoles 2,6-di-terciario-alquiliza-dos tienen un destacado efecto contra razas de ácaros de arañas de sensibilidad normal y resistentes, con una
 25. compatibilidad suficiente con las plantas en la fruticul-tura y en el cultivo del algodón. Además los nuevos agentes han demostrado ser excelentemente eficaces contra las tursosomidas que, en parte, son importantes parásitos en el cultivo africano del algodón (*Hemitarsonemus latus*),
 30. así como contra los eriofidos y huevos de insectos (ovicida)



59

Se ha descubierto que los 4-nitrofenoles 2,6-di-terciario-alquilizados, hasta ahora no accesibles, se obtienen en forma sorprendente, si ácido nítrico acuoso diluido se deja reaccionar sobre soluciones de di-terciario-

5. alquilo-fenoles en disolventes orgánicos no solubles en agua. Como tales disolventes orgánicos se han acreditado ante todo los hidrocarburos alifáticos de bajo punto de ebullición, tales como bencina ligera o ligrcina. Los 4-nitrofenoles 2,6-di-terciario-alquílicos, hasta ahora no descritos, se obtienen por el procedimiento de la invención con excelentes rendimientos y en gran pureza. El procedimiento de la presente invención se caracteriza ante todo porque se puede efectuar en escala técnica en una forma cómoda.

10. Ya se conoce la nitración de fenoles 2,6-alquilizados con ácido sulfúrico conc. con ácido nítrico con lo que se obtienen los correspondientes compuestos 4-nitro-sustituídos. Si se intentan nitrar en igual forma los fenoles 2,6-di-terciario-alquilizados, entonces, según se conoce por la literatura, no se obtienen los correspondientes compuestos 4-nitro sino en su lugar los 2-terc.-alquilo-4,6-dinitrofenoles. Se elimina por lo tanto un grupo alquílico terciario y se sustituye por un grupo nitro. Los mismos 2-terc.-alquilo-4,6-dinitrofenoles se obtienen asimismo, según se conoce por la literatura, de los correspondientes 2-terc.-alquilo-fenoles por nitración con ácido nítrico.

Los siguientes ejemplos sirvan para aclarar la presente invención:

EMPLO I En un recipiente agitador con revestimiento

250965²



5. resistente al ácido se disuelven 1648 partes en peso de 2,6-di-terc.-butilfenol en 1700 partes en volumen de bencina ligera (P.M. 60-95°) y a esta solución se vierte, a 50 hasta 60° C, enfriando al principio, en el plazo de 3 horas, 1940 partes en volumen de ácido nítrico al 30% (densidad a 20°C., 1.185). Enfriando lentamente a 20°C se sigue agitando aún durante 18 horas y a continuación se centrifuga el producto de reacción cristalizado, se lava con agua y se seca en el vacío de aire a 80-90°.
10. De esta forma se obtienen 1618 partes en peso de 4-nitro-2,6-di-terciario-butilofenol del P.M. 157°. El rendimiento es de 80,5% de la teoría.

EjemPlo II Eficacia contra tetraniquidas

15. a) Plantas de judías atacadas fuertemente por ácaros de araña se rociaron con emulsiones acuosas de distintas concentraciones del 4-nitro-2,6-di-terciario-butilfenol que se formuló de la siguiente manera:

- 50 % de materia activa
 2 % de éter poliglicólico aromático de clase comercial (emulsionador)
 3 % de estearato de magnesio
 el resto tiza

20.

E. telarius de forma resistente % de materia activa (Materia activa pura en emulsión acuosa)	% de mortalidad		Grado de infección 8 d
	24 h	3 d	
0,05	100	100	0
0,025	100	100	0 - 1
0,01	80	100	1 - 2
0,005	40	50	2 - 3

25.



250965

b) En igual forma se rociaron una vez las plantas atacadas por los ácaros de araña resistentes y otra vez las plantas atacadas por los ácaros de araña de sensibilidad normal.

5.	P. Telarius % materia activa	Sensibilidad normal		Resistente	
		48 h	8 d Grado de infección	48 h	8 d Grado de inf.
	0,03 %	100 %	1	100 %	0-1
	Control	10 %	4	2 %	5

10. c) Ensayos en el ácaro de araña del árbol frutal Paratetranychus pilosus. Arbolitos de manzano en maceta, atacados por ácaros de araña de árboles frutales de sensibilidad normal se trataron con distintas concentraciones de la materia activa según el ejemplo 2 y se determinó la mortalidad después de 14 días.

P. pilosus de sensibilidad normal

20.	% de materia activa		% de mortalidad de los estados postembrionales después de 14 días
	0,05		100
	0,025		98
	0,01		86
	0,005		59

25. d) Ensayos en campo libre en el ácaro del árbol frutal. Manzanos, fuertemente infectados con ácaros de araña del árbol frutal, se trataron con la materia activa según el ejemplo 2 y se determinó la mortalidad después de 5 días.

250965



250965

P. pilosus en campo libre

% de materia activa	% de mortalidad después de 5 días
0,05	96

5. EXEMPLO III Efecto contra tersonemidas

a) Ensayos en Hemitarsonemus latus en algodón. Con el preparado antes descrito se trataron plantas de algodón infectadas con Hemitarsonemus latus. Se determinó la mortalidad después de 4 días.

10. Hemitarsonemus latus

conc. de 4-nitro-2,6-di- terc.-butilofenol	% de mortalidad después de 4 días	Kelthan
0,1	100	100
0,01	100	100
0,001	100	95
0,0003	70	100
0,0001	50	10
0,00003	15	10

20. b) Ensayo en Hemitarsonemus latus.

Con un producto como arriba descrito al 2,5 %, pero como polvo, empleándose talco como alargador, se espolvorearon plantas de algodón fuertemente atacadas con H. lotus. Las cantidades aplicadas eran de 30 kg/ha ó 15 kg/ha. Polvo al

25. 2,5 %.



30 kg/ha (50 mg)

15 kg/ha (15 mg)

% de mortalidad después de 48 h

4-nitro-2,6-di-terciario-butilfenol 2,5 %	100 %	95 %
5. Parathion 2,5 %	30 %	0 %

EjemPlo IV Efecto contra Eriofidos

a) Ensayos en Eriophyes ribis

10. En las hojitas de agallas divididas, atacadas por Eriophyes ribis se efectuaron ensayos introduciendo las hojitas, junto con los ácaros, en distintas concentraciones del preparado según el ejemplo 1.

Eriophyes ribis, Inmersión de hojitas de agallas divididas, infectadas

15.

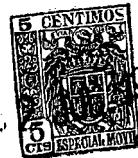
% de materia activa 4-nitro-2,6-di-terc.- butilo-fenol	% de mortalidad	Kelthan
--	-----------------	---------

0,1	100	96
0,01	100	0
0,001	100	0
20. 0,0003	60	0
0,0001	20	0
0,00003	10	0

EjemPlo V Compatibilidad con las plantas

25.

La compatibilidad con las plantas del 4-nitro-2,6-di-terc.-butilofenol se comprobó mediante ensayos en el campo en fruticultivos alemanes e italianos, es decir, bajo distintas



1959

su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a unas solicitudes de patentes presentadas en Alemania nºs F 26.259 IVa/45 1 de fecha 26 julio 1950 y nº F 26,260 IVb/12 qu de 26 de julio de 1.950, accogiéndose

5.

por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "Procedimiento para la obtención de nuevos compuestos insecticidas"; caracterizándose por lo siguiente:

10.

19.- Procedimiento para la obtención de nuevos compuestos insecticidas, especialmente de 4-nitrofenoles 2,6-di-terciario-alkilizados, caracterizado porque los fenoles 2,6-di-terciario-alkilizados se nitrán en disolventes orgánicos insolubles en agua con ácido nítrico acuoso diluido.

15.

20.- Procedimiento para la obtención de nuevos compuestos insecticidas; tal y como queda descrito en la presente memoria.

20.

Esta memoria consta de nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

22 JUL. 1959

FABRIK FARBEN BAYER LEIPZIG-SEIDLITZ.

J. GOMEZ ACEBO Y MOBER