



267018

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

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormalis Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (M) - Hoechst (República Federal Alemana), por:

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR DERIVADOS DEL ACIDO FLUOR-ACETICO COMO PLAGUICIDAS".

Memoria descriptiva

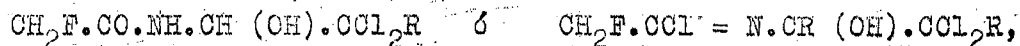
Los insecticidas sistémicos hasta ahora conocidos, como ser la mono-fluor-acetamida y el fluor-acetato de sodio poseen, como surge de la siguiente tabla, una toxicidad relativamente elevada para los animales de sangre caliente o hematotermos, debido a lo
5 cual su uso trae consigo un cierto peligro. Según los conocimientos actuales, el responsable de este hecho es el grupo mono-fluor-acetilo que a través de la coenzima A-fluoracetilo se in-
troduce en el ciclo del ácido cítrico.

El presente invento tiene por objeto la elaboración y el
10 uso de insecticidas sistémicos, insecticidas por contacto y aca



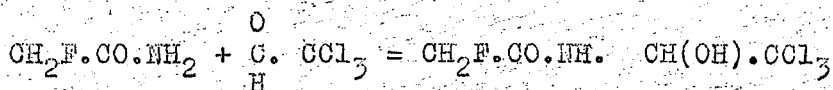
ricidas de una toxicidad más reducida frente a los animales hematótermos, pero de una efectividad por lo menos igual a la de los compuestos hasta ahora conocidos basados sobre el ácido mono-fluor-acético.

15 El invento se refiere a un procedimiento para la elaboración de compuestos de la fórmula



en la que R representa tanto halógeno como también un radical de alquilo inferior con o sin halógeno, caracterizándose el procedimiento por el hecho de que se hacen reaccionar aldehidos halogenados correspondientes, preferentemente cloral y sus derivados, como mono-fluor-acetamida en forma en si conocida, tratándose los productos obtenidos del procedimiento eventualmente con sustancias halogenantes, preferentemente halogenuros de ácidos.

25 El invento, además, se refiere a insecticidas sistémicos, insecticidas por contacto y acaricidas, que se caracterizan por su tenor en compuestos de las fórmulas arriba citadas, como sustancias activas. Las sustancias activas de la fórmula mencionada en primer lugar se producen, por ejemplo, por reacción de aldehidos halogenados con mono-fluor-acetamida, según la ecuación



Preferentemente se parte de cloral y de sus derivados y se lleva a cabo la reacción sin solventes, a 80 - 100° C, con vigorosa agitación.

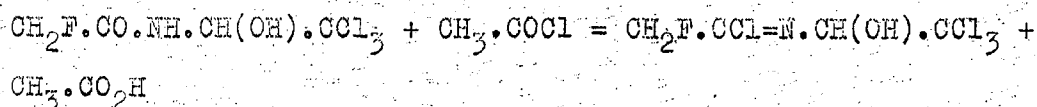
35 Los productos resultantes del procedimiento son compuestos blancos, que se funden sin descomposición, poseen un olor parecido al del cloral, son fácilmente solubles en alcohol y son moderadamente a difícilmente solubles en agua a la temperatura ambiente.

267018



40

Mediante el tratamiento de estos compuestos, por ejemplo con cloruro de acetilo en un recipiente cerrado, a aproximadamente 100 - 130° C, pueden elaborarse los correspondientes derivados de cloruro de imida según la siguiente ecuación



45

Este resultado de reacción es sorprendente y contradice lo afirmado por R. Schiff (B. 10, 169 [1877]), según lo cual era de esperar el correspondiente derivado de O-acetilo.

50

La efectividad de los derivados de cloruro de imida se atribuye a su desdoblamiento hidrolítico, formando la correspondiente cloral mono-fluor-acetamida, y se expresa en los valores fluctuantes de la toxicidad del derivado de cloruro de imida (ver tabla).

55

Ejemplos de compuestos de acuerdo con el presente invento son la cloral-mono-fluor-acetamida, propil-cloral-mono-fluor-acetamida, butil-cloral-mono-fluor-acetamida y cloruro de cloral-mono-fluor-acetamida.

60

En la siguiente tabla se enumeran estos nuevos compuestos en comparación con los insecticidas sistémicos conocidos en base al ácido fluoracético. En la columna (a) se consignan los diversos compuestos y en la columna (b) el LD₅₀ p.o. en ratas albinas por kilogramo en miligramos, referido a substancia activa. A fin de poder comparar las toxicidades de los diversos compuestos, se inscribieron en la columna (c) las toxicidades molares, que pueden calcularse en base a la LD₅₀ de la columna (b) por división por el correspondiente peso molecular.

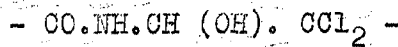
65



(a)	LD ₅₀ p.o. (ratas) mg/kg (b)	LD ₅₀ molar (c)	
70	Cloral-mono-fluor-acetamida	60 - 75	0,27 - 0,33
	Propil-cloral-mono-fluor-acetamida	80 - 100	0,33 - 0,42
	Butil-cloral-mono-fluor-acetamida	125	0,5
	Cloruro de cloral-mono-fluor-acetamida	100 - 300	0,41 - 1,2
	Fluor-acetamida	15	0,19
75	Fluor-acetato de sodio	5	0,05

La menor toxicidad de los compuestos nuevos frente a los animales hematotermos, con efectividad insecticida por lo menos igual en comparación con las composiciones conocidas, se basa posiblemente en la estabilidad relativamente elevada de la agrupación.

80



Se dificulta así la formación de la coenzima A de mono-fluor-acetilo.

Ejemplo 1

(Cloral-mono-fluor-acetamida)

85

147,5 gramos (1 mol) de cloral recién destilado se calientan con 77 gramos (1 mol) de mono-fluor-acetamida, aproximadamente durante 1 hora a 90° C y bajo agitación, digiriéndose subsiguientemente con agua.

90

Se obtienen 184 gramos (82% del rendimiento teórico) del producto del encabezamiento, de punto de fusión 101 a 102° C (de metanol/agua).

Ejemplo 2

(Propil-cloral-mono-fluor-acetamida)

161,5 gramos (1 mol) de 2,2,3-tricloro-propionaldehído se ca



95 lientan con 77 gramos (1 mol) de mono-fluor-acetamida, aproximada-
mente durante 1 hora a 90° C, bajo agitación. El producto del pro-
cedimiento se recristaliza de metanol/agua.

100 Se obtienen 167 gramos (60% del rendimiento teórico) del pro-
ducto citado en el encabezamiento, de punto de fusión 133 a 134°
C.

Ejemplo 3

(Butil-cloral-mono-fluor-acetamida)

105 193,5 gramos (1 mol) de hidrato de butil-cloral se calientan
con 77 gramos (1 mol) de mono-fluor-acetamida, durante 3 a 4 horas
a 90° C y bajo agitación. El producto del procedimiento se redi-
suelve de 100 ml metanol y 100 ml agua.

Se obtienen 177 gramos (70% del rendimiento teórico) del pro-
ducto citado, de punto de fusión 132 a 133° C.

Ejemplo 4

110 (Cloruro de cloral-mono-fluor-acetamida)

80 gramos (0,356 mol) de cloral-mono-fluor-acetamida se ca-
lientan con 40 gramos (0,51 mol) de cloruro de acetilo, durante
2 horas en una bomba de presión, a 120° C. El precipitado cristali-
no obtenido después del enfriamiento se recristaliza desde éter
115 de petróleo (60 a 90° C).

Se obtienen 35 gramos (40% del rendimiento teórico) del pro-
ducto citado de punto de fusión 78 a 79° C.

Ejemplo 5

120 Si se pulverizan con la cantidad acostumbrada plantas infes-
tadas con pulgas (por ejemplo, cinerarias infestadas con Myzodes
persicae o remolacha azucarera con Doralis fabae), empleando una
dilución acuosa al 0,012% de un agente que contiene 17% de cloral-
mono-fluor-acetamida, 82,5% de metanol y 0,5% de nonilfenol, que
dan destruidas todas las citadas pulgas de planta.



125 Ejemplo 6

Las propiedades sistémicas de la cloral-mono-fluor-acetamida pueden también verificarse envolviendo 1 a 2 centímetros arriba del suelo con algodón envainado en material sintético laminar los tallos de plantas infestadas con pulgas (por ejemplo, Vicia faba con Doralis fabae), algodón que ha sido empapado con un mililitro de una dilución al 0,1% de un agente compuesto según el ejemplo 5.

135 Ejemplo 7

Pulverizando plantas infestadas con pulga cochinilla (por ejemplo Merium con Lecanium hesperidum) con una dilución acuosa al 0,1% de un medio compuesto según el ejemplo 5, en la cantidad acostumbrada, perecen dentro de dos días las pulgas cochinillas en sus diversos estados de desarrollo.

140 Ejemplo 8

Si se tratan larvas de cucaracha blatella germanica con una solución acuosa al 0,36% de un medio conteniendo 83% de cloralmono-fluor-acetamida, 15% de metiltaurida de ácido graso y 2% de p-cloro-metacresol, en las cantidades acostumbradas, quedan destruidas todas dichas larvas.

145 Ejemplo 9

Si se tratan larvas de garrapata (ornithodorus moutaba) de tamaño mediano con una solución acuosa al 0,48% conteniendo 83% de cloral-mono-fluor-acetamida, 15% de metiltaurida de ácido graso y 2% de p-cloro-meta-cresol, perece la totalidad de dichas larvas.

150 Ejemplo 10

Si se tratan larvas de garrapata (ornithodorus moutaba) de tamaño mediano con una solución acuosa al 4% conteniendo 15% de

155



butilcloral-monofluoracetamida, 75% de ciclohexanona y 10% nonilfenol, perece la totalidad de dicha peste.

Ejemplo 11

160 Contra las larvas de cucaracha de blatella germanica se ha visto que es muy efectiva una solución acuosa al 1,2% de un medio consistente de 15% de propil-cloral-mono-fluor-acetamida, 75% de ciclohexanona y 10% de nonilfenol.

Ejemplo 12

165 Si se tratan judías atacadas por la arañita roja (metatetranychus ulmi) con una solución acuosa al 0,25% de un medio conteniendo 25% de butil-cloral-mono-fluor-acetamida, se consigue intensa destrucción de los ácaros.

Ejemplo 13

170 Si se pulverizan plantas de judía (vicia faba) atacadas por pulgas de planta (Doralis fabae) con la dilución al 0,016% de un preparado conteniendo 25% de butil-cloral-mono-fluor-acetamida o 25% de propil-cloral-mono-fluor-acetamida, 64% de ácido silícico activado, 10% de betún de celulosa y 1% de metiltaurida de ácido graso, empleando la cantidad acostumbrada para tal pulverización,
175 se destruye la totalidad de las pulgas.

Ejemplo 14

180 Las propiedades sistémicas de la butil-cloral-mono-fluor-acetamida y propil-cloral-mono-fluor-acetamida pueden verificarse rodeando los tallos de plantas de judía (vicia faba) infestadas con pulgas de planta (doralis fabae), 1 a 2 centímetros de distancia del suelo, con algodón envuelto en material sintético laminar y empapado con 1 cc de una dilución al 0,1% de un preparado compuesto según el ejemplo 13. Las pulgas de planta quedan destruidas dentro de 3 días.

185 Ejemplo 15

Pulverizando plantas de oleandro infestadas con pulgas cochi

267018



nillas (*lecanium hesperidum*) con una dilución al 0,07% de un preparado compuesto según el ejemplo 13, en la cantidad acostumbrada, se destruye la totalidad de dichas pulgas.

190 Ejemplo 16

Pulverizando cinerarias infestadas con pulgas de planta (*myzodes persicae*) con la dilución al 0,016% de un preparado conteniendo 25% de cloruro de cloral-mono-fluor-acetimida, 64% de ácido silícico activado, 10% de betún de celulosa y 1% de metil taurida de ácido graso, empleando las cantidades acostumbradas, que produce la destrucción de todas las citadas pulgas.

195 Ejemplo 17

Las propiedades sistémicas del cloruro de cloral-mono-fluor-acetimida pueden comprobarse rodeando los tallos de plantas de judía (*vicia faba*) infestadas con pulgas (*doralis fabae*) 1 a 2 centímetros arriba del suelo con algodón envuelto en material sintético laminar y empapado con 1 cc. de una dilución al 0,1% de un preparado compuesto según el ejemplo 16. Las pulgas perecen dentro de los 3 días.

200 Ejemplo 18

Si plantas de oleandro, infestadas con pulgas de cochinilla (*lecanium hesperidum*) se pulverizan con una dilución al 0,1% de un preparado conteniendo 15% de cloruro de cloral-mono-fluor-acetimida, 75% de ciclohexanona y 10% de nonilfenol, empleando las cantidades acostumbradas, se produce la destrucción completa de dicha peste de pulgas.

210 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Alemania el 4 de Mayo de 1.960, bajo el número F 31 152 IVb/120, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 49 del Convenio de la Unión.

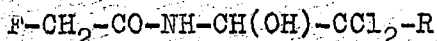
215

267018



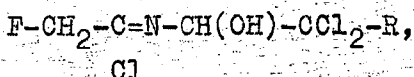
REIVINDICACIONES

1). Procedimiento para preparar compuestos de la fórmula general



y sus productos de cloración correspondientes a la fórmula general

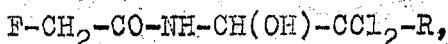
220



en la que R representa cloro o un radical alquilo conteniendo 1 a 4 átomos de carbono y que puede contener cloro, cloral-mono-fluor-acetamida, propil-cloral-mono-fluor-acetamida, butil-cloral-mono-fluor-acetamida, cloruro de cloral-mono-fluor-acetamida.

225

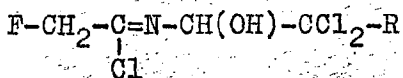
2). Procedimiento para preparar compuestos de la fórmula general



en la que R representa cloro o un radical alquilo conteniendo 1 a 4 átomos de carbono y que además puede contener cloro, caracterizado por el hecho de que se hacen reaccionar los correspondientes aldehidos halogenados, preferentemente cloral y sus homólogos, con mono-fluor-acetamida.

230

3). Procedimiento para preparar compuestos de la fórmula general



en la que R representa cloro o un radical alquilo conteniendo 1 a 4 átomos de carbono y que puede contener cloro, caracterizado por tratarse los compuestos obtenidos según la reivindicación 6), con las correspondientes sustancias de acción clorante, preferentemente con halogenuros de ácidos.

240

4). Procedimiento para preparar insecticidas y acaricidas, caracterizado por contener como sustancia activa por lo menos un compuesto según la reivindicación 1.

267018



245

5). Procedimiento para preparar insecticidas y acaricidas, caracterizado por el hecho de que contienen como sustancia activa por lo menos un compuesto según la reivindicación 1), y que se presentan en concentraciones capaces de ejercer una acción insecticida y acaricida, dichas sustancias activas hallándose mezcladas con los usuales excipientes sólidos o líquidos y eventualmente con una sustancia dotada de actividad superficial.

250

6). PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR DERIVADOS DEL ACIDO FLUOR-ACETICO COMO PLAGUICIDAS.

Esta Memoria consta de diez hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus hojas.

Madrid, 29 de Abril de 1961

San