

286636



PATENTE
DE
INVENCION

Por "PROCEDIMIENTO PARA COMBATIR PLAGAS", a favor de la
firma suiza J.R. GEIGY A.G., residente en Basilea (Suiza).

= . =

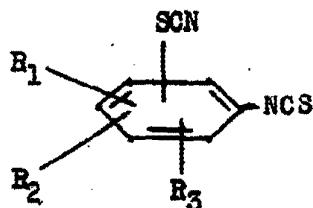
MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos agentes antipara-
sitarios que contienen como materias activas isotiocianatos
de tiocianofenilo, así como a un procedimiento para combatir
los parásitos con empleo de estos compuestos en calidad de ma-
5. terias activas, o de medios que contengan estas materias acti-
vas. El invento se refiere además a los nuevos derivados de
isotiocianato de tiocianofenilo y a un procedimiento para
prepararlos.

Se ha descubierto que los isotiocianatos de tiocia-
10. nofenilo de la fórmula general I



286636



I

5.

donde R_1 , R_2 y R_3 significan, independientemente unos de otros, un átomo de hidrógeno o de halógeno, el grupo ciano, un radical carboxílico, carbamílico, carboxialquílico o acilamínico

10.

o bien un grupo alquílico, alquenílico o alquinílico, eventualmente halogenado, unido al núcleo directamente o por medio de un átomo de oxígeno o de azufre,

15.

son aptos, a causa de su actividad diferenciada y de su espectro de acción extraordinariamente amplio, para combatir gran número de parásitos, como insectos, arácnidos, ixódidos, ácaros, nemátodos, hongos y bacterias. Estas materias activas se distinguen además por una toxicidad sorprendentemente escasa para los animales de sangre caliente, por lo cual están muy indicadas para combatir a los parásitos sobre organismos vivientes y objetos que se ponen en contacto con el hombre y los animales.

20.

25.

De preferencia, uno por lo menos de los radicales R_1 , R_2 y R_3 está materializado por hidrógeno; y en el caso de que dos de estos radicales no representen hidrógeno, son de preferencia radicales idénticos. Entre los radicales hidrocarburos alifáticos R se prefieren los radicales de peso molecular bajo con 1 a 6 átomos de carbono; pero también los compuestos en que uno de los radicales R presenta hasta 12 átomos de carbono muestran todavía buena actividad.

30.

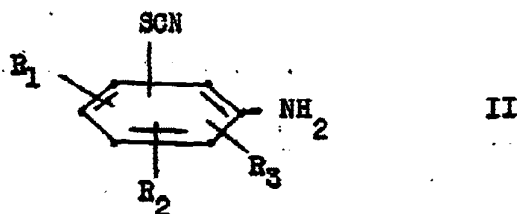
Las materias activas de la fórmula general I en las



286636

5. que no todos los tres radicales R_1 , R_2 y R_3 están materializados por hidrógeno, constituyen compuestos nuevos; únicamente el isotiocianato de 4-tiocianofenilo, englobado en la fórmula I, ha sido descrito en la literatura como producto intermedio, sin mencionar su acción. Los nuevos isotiocianatos de tiocianofenilo de la fórmula general I, provistos de un sustituyente por lo menos en el núcleo, se preparan, conforme a este invento, haciendo reaccionar con tiofosgeno un derivado anilínico sustituido de la fórmula general II

10.



15.

donde R_1 , R_2 y R_3 tienen el significado expuesto antes, pero uno de ellos, por lo menos, no está materializado por hidrógeno.

20.

Esta reacción se realiza de preferencia en presencia de un disolvente, en particular el agua, una cetona alifática como por ejemplo la acetona, un hidrocarburo aromático como por ejemplo el benceno, el tolueno, etc. La temperatura de la reacción es de 0 a 150°C.

25.

Los nuevos compuestos obtenidos según el procedimiento de este invento son en parte sustancias que cristalizan bien y estables al aire y a la luz. Se las puede conservar en disolventes orgánicos apropiados, como por ejemplo hidrocarburos, cetonas, éteres o dimetilformamida, sin experimentar descomposición.

30.

Además de los tres isotiocianatos de tiocianofenilo



286636

insustituídos que son isómeros de posición, pueden emplearse como materias activas en el agente antiparasitario de este invento los siguientes derivados sustituidos, obtenibles por el procedimiento expuesto antes:

5. el isotiocianato de 4-tiociano-2-metil-fenilo
el isotiocianato de 4-tiociano-3-metil-fenilo
el isotiocianato de 4-tiociano-2-etil-fenilo
el isotiocianato de 4-tiociano-3-etil-fenilo
el isotiocianato de 4-tiociano-2-isopropil-fenilo
10. el isotiocianato de 4-tiociano-2-tercibutil-fenilo
el isotiocianato de 4-tiociano-2,6-dimetil-fenilo
el isotiocianato de 4-tiociano-2,5-dimetil-fenilo
el isotiocianato de 4-tiociano-2,6-dietil-fenilo
el isotiocianato de 4-tiociano-2,5-dietil-fenilo
15. el isotiocianato de 4-tiociano-2,6- o bien 2,5-di-isopropil-fenilo
el isotiocianato de 3-tiociano-2,4,6-trimetil-fenilo
el isotiocianato de 4-tiociano-2,3,5-trimetil-fenilo
el isotiocianato de 4-tiociano-2-alil-fenilo
20. el isotiocianato de 4-tiociano-2-metoxi-fenilo
el isotiocianato de 4-tiociano-2-metiltio-fenilo
el isotiocianato de 4-tiociano-2-etoxi-fenilo
el isotiocianato de 4-tiociano-2-etiltio-fenilo
el isotiocianato de 4-tiociano-3-metoxi-fenilo
25. el isotiocianato de 4-tiociano-3-metiltio-fenilo
el isotiocianato de 4-tiociano-3-etoxi-fenilo
el isotiocianato de 4-tiociano-2-aliloxi-fenilo
el isotiocianato de 4-tiociano-2-(2'-clorocaliloxi)-fenilo
30. el isotiocianato de 4-tiociano-2-(2',3'-di-cloro-



288636

aliloxi)-fenilo

- 5. el isotiocianato de 4-tiociano-2-(2'-cloroalilitio)-fenilo (compuestos cis y trans)
- el isotiocianato de 4-tiociano-2-(2',2'-dicloroalilitio)-fenilo (compuestos cis y trans)
- el isotiocianato de 4-tiociano-2-propargil-oxi-fenilo
- el isotiocianato de 4-tiociano-2-propargil-tio-fenilo
- los ácidos tiociano-isotiociano-benzoicos
- el éster metílico de ácido tiociano-isotiociano-benzoico
- 10. las tiociano-isotiociano-benzamidas
- los tiociano-isotiociano-benzonitrilos
- el isotiocianato de 3- o 4-tiociano-2-cloro-fenilo
- el isotiocianato de 4-tiociano-3-cloro-fenilo
- 15. el isotiocianato de 4-tiociano-2,6-dibromo-fenilo
- el isotiocianato de 4-tiociano-2,5-dicloro-fenilo
- el isotiocianato de 4-tiociano-2-trifluorometil-fenilo
- el isotiocianato de 4-tiociano-3-trifluorometil-fenilo
- el isotiocianato de 4-tiociano-2-(2',3'-cis-dicloroalil)-fenilo
- 20. el isotiocianato de 4-tiociano-2-(2',3'-trans-dicloroalil)-fenilo, o bien la mezcla de estos dos compuestos, y
- el isotiocianato de 4-tiociano-2-(2'-cloroalil)-fenilo.
- 25.

30. Se ensayaron los compuestos aquí reseñados y otros compuestos de la fórmula general I para comprobar su actividad frente a los insectos y los arácnidos, como las propias arañas, los ácaros y las garrapatas, así como frente a los nemátodos, los hongos y las bacterias. Se demostró que estos com-



33636

puestos presentan un espectro de acción sumamente amplio.

5. Las materias activas de la fórmula I actúan particularmente contra los insectos siguientes: a carachas, termitas, chinches, la familia de las cigarras, piojos de los animales, piojos de la ropa, pulgones, coleópteros y larvas de coleóptero, orugas y larvas de lepidópteros, hormigas y afines, moscas y larvas de mosca, mosquitos y larvas de mosquito, pulgas, etc.

10. Se ha descubierto que estos compuestos presentan destacada acción de envenenamiento por contacto, en particular contra la mosca común, las orugas de mosca y los mosquitos polivalentes resistentes y de sensibilidad normal, así como contra los tipos de insectos resesados antes y contra los arácnidos. Sobre todo para los mosquitos y las moscas, la acción se produce en breve tiempo. La persistencia de la acción es de buena hasta muy buena.

15. Las materias activas de este invento despliegan su actividad máxima en forma de recubrimientos de poca adhesión al sustrato. Se ha comprobado que la aplicación de las materias activas en diversas formas de confección, por ejemplo como medios para pulverizar, polvos de aspersion, emulsiones o soluciones oleosas, da, para los insectos y los arácnidos resesados, resultados notablemente mejores que la aplicación de la sustancia activa pura.

20. Si las materias activas puras se aplican en forma de humo, spray, niebla, etc., la acción se inicia en brevísimo tiempo para los mosquitos, por ejemplo, mientras que para otros insectos se ha comprobado que transcurre un período más prolongado (hasta alrededor de 1 hora) hasta el inicio de la acción.

25. La actividad ovicida de los compuestos de la fórmula general I se investigó sobre huevos de efestia, chinches

30.



286636

del algodón, moscas comunes polivalentes resistentes y de sensibilidad normal, mosquitos y escarabajos de la patata. Los huevos recién puestos se pusieron en contacto con la sustancia activa en forma de una emulsión. Hasta grandes diluciones, es decir, hasta alrededor de 0,01% de sustancia activa, las materias activas de este invento muestran buena actividad ovicida

5.

La actividad acaricida de los compuestos de la fórmula general I se ensayó sobre ácaros. Se comprobó muy buena acción por contacto tarsal.

10.

En combinación con sinérgicos, como el éster dibutílico de ácido succínico, el butóxido de piperonilo, el p,p-dicloro-difenil-tricloroetano, el aceite de olivas, los hidrocarburos parafínicos, el aceite de cacahetes, etc., se amplía el espectro activo y se mejora la acción de los compuestos de la fórmula general I.

15.

Se investigó la actividad fungicida sobre las siguientes clases de hongos: *Alternaria tenuis*, *Botrytis cinerea*, *Clasterosporium c.*, *Coniothrium dipl.*, *Fusarium culm.*, *Mucor spec.*, *Penicillium spec.*, *Botrytis fabae* y *Stemphylium cons.* De los resultados se desprende que las materias activas del invento que aquí se expone tienen acción fungicida buena hasta muy buena.

20.

Como se ha dicho antes, las materias activas de la fórmula general I pueden utilizarse también para combatir los nemátodos. La acción se extiende a los nemátodos comunes del suelo con diferente grado de actividad, según han demostrado los ensayos con diversas especies de nemátodos, como por ejemplo el *Meloidogyne arenaria*.

25.

30.

Los ejemplos que siguen sirven para explicar más dete-



286636

nidamente el procedimiento de este invento. En ellos las partes significan partes en peso, y las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

5.

EJEMPLO 1

Se hacen reaccionar 107 partes de o-toluidina con 300 partes de tiocianato sódico y 165 partes de bromo en 160 volúmenes de ácido acético glacial según Kaufmann (patente alemana n° 484.360) para formar 2-metil-4-tiocianocanilina (punto de fusión, 66-67°).

10.

Una suspensión de 41 partes de la 2-metil-4-tiocianocanilina en 150 partes de agua se añade, agitando energicamente y a temperatura ambiente, a una suspensión de 29 partes de tiofosgeno en 250 partes de agua. Se agita la mezcla reaccional a temperatura ambiente durante una hora. Se separa por succión el depósito precipitado y se le seca sobre ácido sulfúrico en el secador de vacío. Se disuelve en benceno el isotiocianato bruto de 2-metil-4-tiociano-fenilo así obtenido.

15.

Se precipita con éter de petróleo el isotiocianato puro de 2-metil-4-tiociano-fenilo y se aspiran los cristales, que, después de secados al aire, tienen el punto de fusión 45,5-47°.

20.

Procediendo como se ha expuesto antes, a partir de 30 partes de 2,6-dimetil-4-tiociano-anilina (cuya preparación se efectuó de manera análoga a la del isotiocianato de 2-metil-4-tiociano-fenilo de este ejemplo 1) y 20 partes de tiofosgeno se obtuvo el isotiocianato de 2,6-dimetil-4-tiociano-fenilo. El punto de fusión del producto bruto es de 86-87°; después de recristalización en benceno/éter de petróleo, es de 87°.

25.



EJEMPLO 2

286636

- Una suspensión, calentada, de 5,5 partes de tiosfogeno en 70 partes de agua se añade, con agitación intensa y a temperatura ambiente, a una suspensión de 7 partes de 2-cloro-4-tiociano-anilina (cuya preparación se efectuó de manera análoga a la del isotiocianato de 2-metil-4-tiociano-fenilo del ejemplo 1) en 70 partes de agua. Luego se agita la mezcla durante una hora todavía a temperatura ambiente y se aspiran los cristales precipitados.
- 5.
10. El isotiocianato bruto de 2-cloro-4-tiociano-fenilo que se obtiene presenta, después de reocrystalizado en ciclohexano, el punto de fusión 78-80°.

Procediendo como se ha descrito en este ejemplo 2, a partir de tiosfogeno y 2-cloro-3-tiociano-anilina se obtiene el isotiocianato de 2-cloro-3-tiociano-fenilo.

15.

EJEMPLO 3

- A una suspensión de 6 partes de tiosfogeno en 50 partes de agua, se añade en pequeñas porciones, agitando enérgicamente y a temperatura ambiente, una suspensión de 8,9 partes de 2,5-dimetil-tiociano-anilina (cuya preparación se efectuó de manera análoga a la del isotiocianato de 2-metil-4-tiociano-fenilo del ejemplo 1) en 40 partes de agua. Luego se prosigue durante una hora la agitación de la mezcla reaccional a temperatura ambiente. A continuación se aspira el isotiocianato de 2,5-dimetil-4-tiociano-fenilo, precipitado en forma cristalina, y se le seca al aire. El producto bruto, de color blanco, tiene un punto de fusión de 83-84°. Reocrystalizado en ciclohexano, el isotiocianato puro de 2,5-dimetil-4-tiociano-fenilo presenta
- 20.
- 25.
- 30.



286636

el punto de fusión 84-85°.

Procediendo como se ha descrito en este ejemplo 3, a partir de tiofosgeno y 2,5-dimetil-3-tiociano-anilina se obtiene el isotiocianato de 2,5-dimetil-3-tiociano-fenilo.

5.

EJEMPLO 4

10. A una suspensión de 20 partes de tiofosgeno en 150 partes de agua, se añade en breve tiempo y agitando energicamente una suspensión calentada de 27,6 partes de 3-cloro-tiociano-anilina (cuya preparación se efectuó de manera análoga a la del isotiocianato de 2-metil-4-tiociano-fenilo del ejemplo 1) en 100 partes de agua. Luego se agita la mezcla reaccional a temperatura ambiente durante 2 horas todavía. Se aspira el precipitado y se le seca al aire. El isotiocianato bruto de 3-cloro-4-tiociano-fenilo tiene el punto de fusión 68-69°. Después de recristalizado en etanol, el isotiocianato de 3-cloro-4-tiociano-fenilo tiene el punto de fusión 68-70°.

15.

20. Procediendo como se ha descrito en este ejemplo 4, a partir de tiofosgeno y 3-cloro-5-tiociano-anilina se obtiene el isotiocianato de 3-cloro-5-tiociano-fenilo.

EJEMPLO 5

25. A una suspensión de 30 partes de tiofosgeno en 250 partes de agua se añade con agitación intensa y a 20-25° una mezcla de 41 partes de 3-metil-4-tiociano-anilina (cuya preparación se efectuó de manera análoga a la del isotiocianato de 2-metil-4-tiociano-fenilo del ejemplo 1), en el curso de 10 minutos. Terminada la adición, se agita todavía la mezcla reac-

30.

286636



5. cional durante una hora, a temperatura ambiente. Se aspiran los cristales precipitados y se secan en vacío sobre ácido sulfúrico. El isotiocianato bruto de 3-metil-4-tiociano-fenilo tiene el punto de fusión 39-41° (punto de derretimiento, 37°). Se disuelve el producto bruto en metiloxietanol, a 40°, y se le purifica con carbón animal. De la solución límpida se precipita con poca agua el producto de la reacción. Se aspiran los cristales y se los seca en vacío sobre ácido sulfúrico. El isotiocianato de 3-metil-4-tiociano-fenilo obtenido de este modo tiene el punto de fusión 41° (punto de derretimiento, 40°).
- 10.

E J E M P L O 6

15. A una suspensión acuosa de 6 partes de tiofosgeno en 50 partes de agua se añaden a temperatura ambiente, en el curso de pocos minutos y agitando constantemente, 12 partes de 2-propargiloxi-3-cloro-4-tiociano-anilina. Luego se deja esta suspensión en agitación durante una hora a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, se aspira el precipitado, se le lava con agua helada y se le seca durante la noche en el secador. Se purifica el producto bruto con carbón animal y se le recristaliza en ciclohexano. El isotiocianato de 2-propargiloxi-3-cloro-4-tiociano-fenilo tiene el punto de fusión 107-109°C. El rendimiento es del 64% de la teoría.
- 20.

25. Procediendo tal como se ha descrito en los ejemplos anteriores, a partir de tiocianoanilinas correspondientemente substituidas se prepararon todavía con tiofosgeno los compuestos siguientes:

30. isotiocianato de 4-tiocianofenilo (compuesto conocido)
punto de fusión 65-67°

286636



- isotiocianato de 3-tiocianofenilo, aceite (no destilable)
isotiocianato de 2-etil-4-tiociano-fenilo, aceite (no destilable)
5. isotiocianato de 3-trifluorometil-4-tiociano-fenilo
punto de fusión 36-37°
- isotiocianato de 2-bromo-4-tiociano-fenilo
punto de fusión 77-79°
- isotiocianato de 3-bromo-4-tiociano-fenilo
10. punto de fusión 93-95°
- isotiocianato de 2-fluoro-4-tiociano-fenilo
punto de fusión 57-59°
- isotiocianato de 3-fluoro-4-tiociano-fenilo
15. punto de fusión 60-62°
- isotiocianato de 5,6-dicloro-4-tiociano-fenilo
punto de fusión 102-103°
- isotiocianato de 2,5-dibromo-4-tiociano-fenilo
20. punto de fusión 105-106°
- isotiocianato de 2-propargiloxi-4-tiociano-fenilo
punto de fusión 72-73°
- isotiocianato de 2-aliloxi-4-tiociano-fenilo
25. punto de fusión 52-54°
- isotiocianato de 2-(2'-cloroaliloxi)-4-tiociano-fenilo
punto de fusión 73-74°
- isotiocianato de 5-cloro-2-(2'-cloroaliloxi)-4-tiociano-fenilo
30. punto de fusión 109-111°



286636

isotiocianato de 2-alil-4-tiociano-fenilo, aceite bruto
(no destilable)

isotiocianato de 2-ciano-4-tiociano-fenilo
punto de fusión 101-103°

5.

isotiocianato de 2-carbometoxi-4-tiociano-fenilo
punto de fusión 98-99°

isotiocianato de 2-carboetoxi-4-tiociano-fenilo
punto de fusión 77-80°

10.

isotiocianato de 3-acetilamino-4-tiociano-fenilo
punto de fusión 124-126°

isotiocianato de 2-acetilamino-4-tiociano-fenilo
punto de fusión 158° (descomposición)

15.

isotiocianato de 2-metoxi-4-tiociano-fenilo
punto de fusión 86°

isotiocianato de 3-metoxi-4-tiociano-fenilo
punto de fusión 135-136°

20.

isotiocianato de 2-etoxi-4-tiociano-fenilo
punto de fusión 60°

isotiocianato de 2-butoxi-4-tiociano-fenilo
punto de fusión 47°

25.

isotiocianato de 3-butoxi-4-tiociano-fenilo
punto de fusión 30-31°

isotiocianato de 2-dodeciloxi-4-tiociano-fenilo
punto de fusión 50-52°

30.



286636

isotiocianato de 2-metiltio-4-tiociano-fenilo

punto de fusión 94-96°

isotiocianato de 2-etiltio-4-tiociano-fenilo

punto de fusión 37°

5.

isotiocianato de 2-butiltio-4-tiociano-fenilo

punto de fusión 28°

isotiocianato de 2-dodeciltio-4-tiociano-fenilo

punto de fusión 35°

10.

isotiocianato de 2-carbamil-4-tiociano-fenilo

isotiocianato de 2-(N-dietilcarbamil)-4-tiociano-fenilo.

De manera muy general pueden prepararse según los ejemplos anteriores los tipos de compuestos siguientes:

15.

isotiocianatos de alcoxi-tiociano-fenilo,

isotiocianatos de alquiltio-tiociano-fenilo,

20.

isotiocianatos de ciano-tiociano-fenilo,

ésteres y amidas de ácido tiociano-isotiociano-benzóico,

isotiocianato de halogenalquil-tiociano-fenilo,

25.

isotiocianato de alqueniloxi- y alqueniltio-tiociano-fenilo y

compuestos de este tipo halogenados en el grupo alquenílico e

isotiocianatos de alquiniloxi- y alquiniltio-tiociano-fenilo.

Los compuestos preparados según el invento que aquí se expone poseen, como ya se ha dicho antes, un espectro de acción extraordinariamente amplio y se pueden emplear en los más diversos campos para combatir a los parásitos.

30.

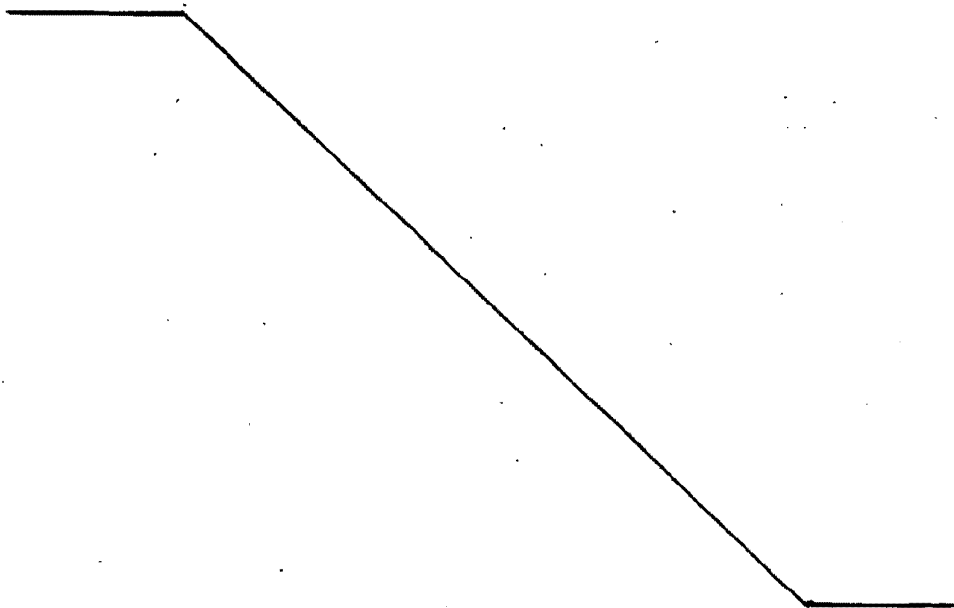


286636

A continuación se dan los resultados de algunos ensayos de prueba a que se sometieron las materias activas utilizables según este invento:

Para comprobar la acción insecticida de envenamiento

5. por contacto se disolvieron en acetona las substancias activas, se puso la solución en placas de Petri y se evaporó el disolvente. Al cabo de una hora aproximadamente se infestaron las placas de Petri con los insectos de ensayo que se mencionan en la tabla. La dosificación fue de 10 mg, 1 mg y 0,1 mg de substancia activa por placa, y la temperatura, de 22°C. Las cifras que figuran en la tabla expresan el tiempo (minutos = ' o bien horas = h) transcurrido hasta que todos los insectos de la placa (= 100% de los insectos) quedaron incapaces para moverse. 0 = ninguna acción.
- 10.





286636

Substancia activa	Insectos de ensayo								
	Mosca común (musca doméstica) poliv- lenterresis- tente			Mosquitos (Aedes aegyptii)			Gorgojo de las habichue- las (Bruchi- dius obtec- tus)		
Concentración por placa:	10mg	1mg	0,1mg	10mg	1mg	0,1mg	10mg	1mg	0,1mg
isotiocianato de 4-tiociano-fenilo					2'				
isotiocianato de 3-metil-4-tiociano- fenilo	36'	5h	24h		4'			50'	
isotiocianato de 2-etil-4-tiociano- fenilo					4'				
isotiocianato de 3-trifluorometil- 4-tiociano-fenilo	66'	71'	24h		2'			30'	



286636

Para comprobar la acción oviocida, se depositaron huevos de efestia (*ephestia Kühniella*), puestos 24 horas antes, durante 3 minutos en una solución acuosa al 0,4% (preparada a base de un concentrado de emulsión al 25%), y luego se pasaron a placas de Petri exentas de oviocida y se guardaron a 24°C. La determinación de los porcentajes de eclosión se efectuó al cabo de 8 días. La dosificación fue de 100 g de sustancia activa en 100 litros de agua.

Sustancia activa	Porcentajes de eclosión	
	tratados	no tratados
isotiocianato de 2,5-dimetil-4-tiociano-fenilo	0	100
isotiocianato de 4-tiociano-fenilo	0	100

Para comprobar la acción acaricida, se rociaron por ambos lados con una emulsión acuosa al 0,1 % y al 0,05 % (en relación a la sustancia activa) hojas de habichuelas infestadas de ácaro rojo (*Tetranychus urticae*). Al cabo de 3 días se determinó la proporción porcentual de ácaros muertos. Temperatura del ensayo, 20-22°C.



286636

Substancia activa	% de ácaros muertos			
	adultos		en estadios de reposo	
	0,1	0,05	0,1	0,05
Concentración:				
isotiocianato de 2-metil-4-tiociano-fenilo		100		85
isotiocianato de 2-alil-4-tiociano-fenilo	100		100	

Por tanto, las diversas formas de empleo, impuestas por el amplio espectro de acción, deben acomodarse a los fines de aplicación; es recomendable y más económico combinar las materias activas con aditivos apropiados. Constituyen formas de elaboración sumamente apropiadas las soluciones, las dispersiones, las pastas, los agentes de pulverización y de aspersión y los polvos para rociar. Las dispersiones, pastas y polvos para rociar (polvos humectables) son concentrados que se pueden diluir con agua a cualquier concentración que se desee para formar suspensiones y emulsiones.

Para preparar soluciones entran particularmente en consideración los disolventes orgánicos, como las cetonas alifáticas y alicíclicas, los hidrocarburos, como el benceno, los xilenos, el tolueno y las bencinas, y asimismo los hidrocarburos clorados y fluorados, como los clorobencenos, etc. En muchos casos es preciso preparar con la materia activa y los disolventes antes mencionados lo que se llama una solución



283336

- portadora y disolver luego ésta en disolventes de punto de ebullición elevado, como por ejemplo fracciones de aceite mineral, como el queroseno, las metilnaftalinas, el xiloleno, las bencinas, etc. Las soluciones de las materias activas en hidrocarburos aromáticos, como por ejemplo el xiloleno, el tolueno y los hidrocarburos halogenados como el clorobenceno y similares, se prestan en particular para la aspersión directa de objetos y para impregnar materiales, como por ejemplo géneros textiles.
- 5.
10. Aparte de la forma de soluciones, las materias activas de este invento pueden emplearse también en formas de aplicación acuosas, como dispersiones (emulsiones y suspensiones). Para preparar una emulsión en uno de los disolventes mencionados antes, se homogeneizan estas substancias en agua, de preferencia en presencia de un dispersante. Como dispersantes o emulgentes entran en consideración los preparados catiónicos aniónicos y no iónicos. Preparados cationactivos utilizables son, por ejemplo, los compuestos amónicos cuaternarios y los derivados de morfolina. Dispersantes o emulgentes anionactivos son los jabones, las sales alcalinas y alcalinotérreas de monoésteres alifáticos de ácido sulfúrico de cadena larga con 10 a 18 átomos de carbono, de ácidos sulfónicos alifático-aromáticos o de ácidos alcoxiacéticos de cadena larga. Dispersantes o emulgentes no iónicos que pueden utilizarse para la elaboración de las materias activas de este invento son, por ejemplo, los éteres polietilenglicólicos de alcoholes grasos o alquilfenoles, los productos de policondensación del óxido de etileno y del óxido de propileno, los derivados de celulosa solubles en agua, las alquilalcanolamidas y los derivados sacarosos de ácidos grasos superiores. A las emulsiones o dispersiones pueden añ-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



283633

dirse aún agentes formadores de película y adherentes, como por ejemplo aceites minerales y vegetales, alcoholes polivinílicos, polivinilpirrolidonas, hidroxialquilocelulosas, etc. Además, a base de las materias activas de este invento y de los emulgentes y dispersantes antes expuestos, eventualmente por adición de disolventes, espesantes, coloides protectores y otras bases para pomadas, pueden prepararse concentrados pastosos o líquidos, que pueden diluirse con agua hasta la concentración que se desee.

- 5.
10. Para los agentes de pulverización y aspersión, las materias activas se aplican de diversos modos a sustancias de soporte granuladas o finamente molidas, que pueden ser inertes, ácidas o alcalinas. Así, las sustancias de soporte pueden impregnarse con las soluciones de las materias activas de que se ha hablado antes, y asimismo pueden molerse las materias activas sólidas con las sustancias de soporte o impregnarse las sustancias de soporte con las materias activas fundidas. En
- 15.
20. concepto de sustancias de soporte entran en consideración para estas formas de confección las materias inorgánicas como los silicatos, por ejemplo caolines, montmorillonitas, bentonitas, zeolitas, kieselgur, tierra de diatomáceas, polvo de vidrio, loes y asimismo talco, magnesia calcinada, ácido bórico, fosfato tricálcico, en algunos casos carbonato cálcico, por ejemplo en forma de greta lavada, cal calcinada y cal finamente molida.
- 25.
- Como material de soporte pueden servir además las materias orgánicas como el aserrín de madera, el aserrín de corcho, la harina de cáscara de nuez o el granulado de cáscara^{da} de nuez, etc. También es aconsejable emplear mezclas de los materiales de soporte inorgánicos y/o orgánicos que se han expuesto.

30. Por adición de materias tensioactivas, como humectantes, por ejemplo lejía residual sulfúrica, y dispersantes, por



288636

ejemplo los que se han mencionado antes, los preparados en forma de polvo pueden hacerse suspendibles en agua y en esta forma hallan empleo como polvos para rociar. En muchos casos es recomendable agregar fijadores, como por ejemplo alcoholes polivinílicos, polivinilpirrolidona, sales alcalinotérreas y sales alcalinas de ácidos grasos alifáticos de cadena larga, aceites minerales o vegetales y asimismo coloides protectores especiales y/o espesantes, como cola, alginatos o caseína.

5.

10.

Para favorecer el contacto con los parásitos, las materias activas pueden emplearse junto con sustancias de reclamo o de cebo, como por ejemplo azúcar, o aplicarse sobre azúcar y materiales semejantes. También se puede ampliar la acción biológica por adición de materias de propiedades bactericidas, fungicidas, nematocidas o igualmente insecticidas.

15.

Los ejemplos que ahora siguen describen la preparación de las diversas formas de aplicación.

E J E M P L O 7

20.

Agentes para pulverizaciones (spray):

a) Se disuelven en 10 partes de xileno y 88 partes de petróleo 2 partes de isotiocianato de 3-cloro-4-tiociano-fenilo.

25.

b) Se disuelven en 10 partes de xileno, u otro disolvente auxiliar, y 85 partes de petróleo 2 partes de isotiocianato de 4-tiocianofenilo y 3 partes de 1,1-bis-(p-cloro-fenil)-2,2,2-tricloroetano.

30.

Ambas soluciones se prestan admirablemente para combatir, por ejemplo, las moscas y los mosquitos en las viviendas,



283338

así como en los almacenes y mataderos.

EJEMPLO B

Fumigador:

5.

a) Se mezclan 20 partes de una de las sustancias activas de este invento con 61 partes de aserrín de madera que previamente se ha impregnado con 18,4 partes de nitrato potásico, y con esta masa se forman por presión comprimidos.

10.

b) Se muelen y se mezclan íntimamente 50 partes de sustancia activa, 22 partes de azúcar, 12 partes de clorato potásico, 2,4 partes de nitrato potásico y 13,6 partes de aserrín de madera. Se deposita en latas la masa para fumigación y se la enciende con una mecha o un estopín.

15.

Papeles fumigadores:

20.

Se trata con una solución al 5 % de nitrato potásico papel de filtro corriente. A este papel de filtro se aplica la sustancia activa en forma de solución acetónica al 25 %. El papel para fumigaciones así obtenido contiene alrededor del 30 % de sustancia activa.

25.

El humo insecticida que se desprende de los comprimidos y de la pasta para fumigaciones es particularmente apropiado para combatir los insectos en los locales cerrados.

Gaseado:

30.

La materia activa, como tal o junto con aditivos



285336

apropiados que favorecen la evaporación, se evapora por calentamiento, por ejemplo sobre una plancha calentada eléctricamente, y de esta manera extermina los insectos que se hallan en un local cerrado.

5.

EJEMPLO 9

Emulsión:

A base de 10 partes de isotiocianato de 3-metil-4-tiociano-fenilo o de isotiocianato de 2-alil-4-tiociano-fenilo, 20 partes de xileno, 20 partes de alquil-aril-poli-etoxietanol, 20 partes de éster etílico de ácido acético y 30 partes de acetona se prepara una emulsión que se puede diluir con agua hasta la concentración que se desee. Las emulsiones de esta índole se prestan también para preparar un spray para recubrimiento.

10.

15.

Como aditivos para emulsiones pueden emplearse además resinas naturales y artificiales, dextrina, almidón, vidrio soluble, adhesivos, etc.

20.

EJEMPLO 10

Agente para pulverizaciones:

Se muele lo más finamente posible 1 parte de isotiocianato de 2,6-dimetil-4-tiociano-fenilo con 99 partes de talco. La adherencia de este polvo puede aumentarse añadiéndole 2 partes de un ácido graso fluido. Este agente para pulverizaciones puede emplearse, por ejemplo, para combatir particularmente los parásitos en el hogar y para proteger las provisiones.

25.

30.



EJEMPLO 11

286636

Agente para aspersiones:

5. Se mezcla 1 parte de isotiocianato de 2-etil-4-tiocianofenilo con 99 partes de un silicato. Este agente para aspersión es apropiado para todos los sitios donde no puede utilizarse material finamente pulverizado, a causa de que se levanta polvo.

10.

EJEMPLO 12

Polvos para rociar (polvos humectables):

15. a) Se muelen íntimamente 50 partes de isotiocianato de 3-trifluorometil-4-tiocianofenilo con 50 partes de un silicato, por ejemplo de una zeolita o de una celita. Se obtiene un concentrado que se puede elaborar para formar unos polvos para rociar. A base de 50 partes de este concentrado, 38,5 partes de caolín, 2 partes de un dispersante como por ejemplo la polivinilpirrolidona, 5 partes de un humectante como por ejemplo el alquilpolietoxietanol (con 80 de óxido de etileno), 2,5 partes de un producto de condensación de óxido de propileno/óxido de etileno y 2 partes de aceite de vaselina se obtienen unos polvos para rociar al 25 %, con los que se pueden preparar suspensiones estables, que sólo
20. forman espuma escasa e inestable. La humectabilidad de este
25. polvo es muy buena.

30. b) En una mezcladora Drais se mezcla, hasta que la formulación es homogénea, 50 partes de un concentrado compuesto en partes iguales por isotiocianato de 2-metil-



286636

5. 4-tiociano-fenilo y un silicato, 42 partes de caolín, 1 parte de un fijador, como por ejemplo polivinilpirrolidona, 5 partes de un dispersante, por ejemplo un producto de condensación de ácidos naftalínsulfónicos y formaldehído, y 2 partes de un humectante aniónico, por ejemplo una sal del éter hexadecilglicólico sulfatado. Luego se muele la mezcla en un molino de pitones y a continuación se la vuelve a mezclar en una mezcladora Draiz. La humectabilidad de este polvo es muy buena.
10. o) Se forma un concentrado a base de 50 partes de isotiocianato de 4-tiociano-fenilo y 50 partes de una zeolita. 50 partes de este concentrado se mezclan íntimamente y se muelen junto con 40,5 partes de caolín, 5 partes de un humectante aniónico, por ejemplo la sal sódica del éter hexadecilglicólico sulfatado, 2,5 partes de un dispersante, por ejemplo del producto de condensación de ácidos naftalínsulfónicos con formaldehído, y 2 partes de un fijador, por ejemplo estearato de magnesio, hasta homogeneidad. Se obtienen unos polvos para rociar que se pueden convertir con agua en suspensiones estables.
- 20



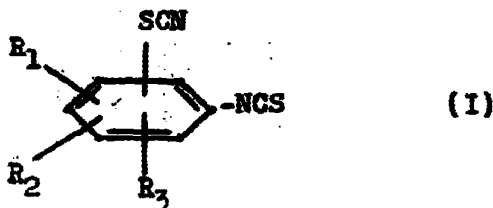
286636

N O T A

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la demanda de patente suiza Nº 3481/62 del 23 de marzo de 1962.

- 5. 1.º Procedimiento para combatir plagas, caracterizado porque se mezcla un isotiocianato de tiociano-fenilo de fórmula general I

10.º



donde

15.º

R₁, R₂ y R₃ significa, independientemente unos de otros, un átomo de hidrógeno o de halógeno, el grupo ciano, un radical carboxílico, carbamílico, carboxialquílico o acilamínico o bien un grupo alquílico, alquenílico o alquínílico, eventualmente halogenado, unido al núcleo directamente o por medio de un átomo de oxígeno o de azufre, pero uno de ellos, por lo menos, no está materializado por hidrógeno,

20.º

25.º

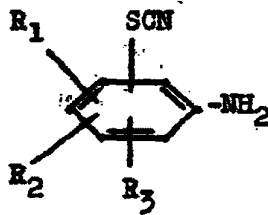
de acción plaguicida con materias de soporte y/o excipientes en función de agentes de distribución con empleo de medios

280636



idóneos conocidos y eventualmente con otros insecticidas, fungicidas, acaricidas y nematocidas compatibles.

5. 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque los isotiocianatos de tiociano-fenilo de la fórmula general I se obtienen haciendo reaccionar tiocfogeno con una tiociano-anilina substituida de la fórmula general



donde

R₁, R₂ y R₃ tienen el significado expuesto antes en presencia de un eluente y a temperatura de 0 a 150°C.

15. 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que la reacción se lleva a cabo en un medio acuoso y a temperatura ambiente.

20. 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla o sustancias obtenidas se aplican por los procedimientos conocidos de pulverización, aspersión, impregnación, cebos, recubrimientos, pastas y análogos.

5. Procedimiento para combatir plagas.

25. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 27 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 22 de marzo de 1963.

p. a.

J. J. Isern