

295686



PATENTE DE INVENCION

No. FA/15504 - P.D. File 6300-831

295686

## Memoria Descriptiva

sobre:

" Procedimiento para la preparación de  
composiciones pesticidas".

*Solicitante:* ALLIED CHEMICAL CORPORATION, entidad norteamericana,  
residente en: 61, Broadway, Nueva York 6, N.Y. EE.  
UU. de América.

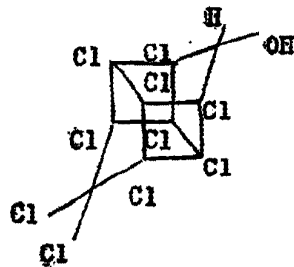
Este invento se refiere a un nuevo alcohol  
preparado partiendo de la ketona, decaclorooctahidro-1,3,4-  
metano-2H-ciclobuta (cd) pentalen-2-ona, a derivados de dicho  
alcohol y a composiciones pesticidas que contengan el alcohol  
y sus derivados.



295686

El nuevo alcohol, a continuación llamado "el alcohol" es un alcohol policíclico complejo, clorado, que tiene la fórmula molecular  $C_{10}Cl_{10}HOH$ . Se cree que se representa muy exactamente por la fórmula estructural "en caja" siguiente:

5



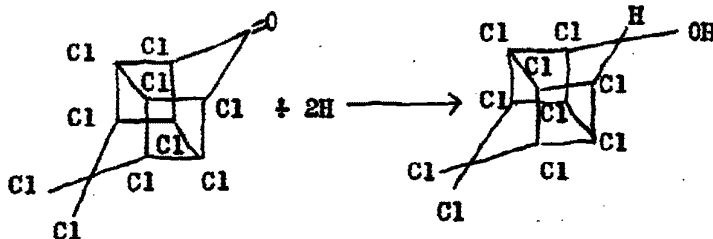
10

El alcohol es este invento puede obtenerse por reducción de la ketona, dcacloroctahidro-1,3,4-meteno-2H-ciclobuta )cd) pentalen-2-ona, que puede prepararse de modo conocido hidrolizando el producto de reacción del hexaclorociclopentadieno y el trióxido de azufre.

15

De acuerdo con otro aspecto de este invento, el alcohol se prepara sometiendo a reflujo dcacloroctahidro-1,3,4-meteno-2H-ciclobuta (cd) pentalen-2-ona con un hidruro metálico en condiciones prácticamente anhidras a unas temperatura comprendida entre 50°C y 165°C aproximadamente, con preferencia alrededor de 85°C a 100°C. La reacción, que se realiza, puede representarse por la ecuación siguiente:

20

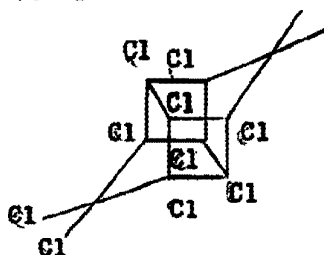




295686

Los derivados del alcohol que son interesantes, comprenden esteres inorgánicos, esteres y carbonatos orgánicos, mientras que los esteres de ácido monocarboxílico son de interés especial. Estos derivados pueden prepararse fácilmente por métodos conocidos. A continuación la estructura

5



10

se representará por  $R \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix}$ . Así el alcohol de este invento, puede designarse por  $R \begin{matrix} \diagup & H \\ \diagdown & OH \end{matrix}$

15

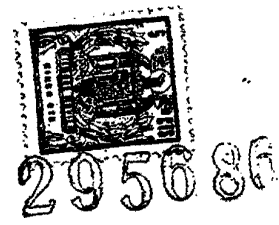
Para preparar el alcohol de este invento, pueden usarse cualesquiera hidruros metálicos convencionales pero se prefieren los tetrahidruros metálicos tales como  $NaBH_4$  y  $LiAlH_4$ . Dado que cada mol de tetrahidruro produce 4 átomos de hidrógeno, han de emplearse por lo menos alrededor de 0,5 mol de tetrahidruro, por mol de decaclorooctahidro-1,3,4-meteno-2H-ciclobuta (cd) pentalen-2-ona. Se han alcanzado resultados sorprendentemente especiales, utilizando un exceso sustancial del tetrahidruro, por ejemplo, alrededor de 1 a 2 moles de tetrahidruro por mol de decaclorooctahidro-1,3,4-meteno-2H-ciclobuta (cd) pentalen-2-ona.

20

25

La reducción de la ketona a alcohol, ha de realizarse en presencia de un disolvente orgánico inerte para los reactivos para el alcohol producto deseado. Se ha comprobado que los hidrocarburos aromáticos tales como xileno y tolueno y los éteres de punto de ebullición ele-

30



vado, tales como el éter dibutílico y el éter tetrahidrofurano, son disolventes especialmente útiles.

5 El alcohol deseado puede recuperarse de la mezcla de reacción, por cualquier procedimiento apropiado, tal como por precipitación con un no-disolvente, por ejemplo hexano seguido por filtración y secado.

10 Los ejemplos siguientes son típicos de la preparación del alcohol y sus derivados. En los ejemplos las partes son ponderales salvo advertencia en contrario.

EJEMPLO 1

Preparación del alcohol.

15 Se sometieron a reflujo 150 partes de hidrato bruto de decaclorooctahidro-1,3,4-mateno-2H-ciclobuta (cd) pentalen-2-ona (4 moles de agua), con 1.290 partes de xileno para llevar a cabo la deshidratación del hidrato por destilación azeotrópica. La solución resultante de 130 partes de decaclorooctahidro-1,3,4-meteno-2H-ciclobuta (cd) pentalen-2-ona en xileno, se añadió  
20 con agitación, durante un período de 2 horas, a una suspensión de 8 partes de hidruro de litio-aluminio en 423 partes de éter etílico, y la mezcla se sometió a reflujo durante 3 horas a 90°C. La mezcla de reacción se enfrió  
25 y se añadieron sucesivamente 8 partes de agua, 9,4 partes de una solución acuosa de hidróxido sódico al 15%, y 24 partes de agua. El material insoluble se separó por filtración y el disolvente se evaporó para dar 90 partes del alcohol bruto. Esto representó un rendimiento de alrededor del 69% de la teoría.  
30



El alcohol bruto producido tal como se ha descrito, se purificó calentándolo primero durante 3 horas a 95°C con solución acuosa de hidróxido sódico al 5% para disolver cualquier material de partida sin reaccionar. El alcohol que permaneció insoluble, se separó por filtración y luego se purificó nuevamente por recristalización en hexano.

El alcohol es un verdadero derivado de la decacloroctahidro-1,3,4-meteno-2H-ciclobuta (cd) pentalen-2-ona, como se demostró por un experimento en el que el alcohol se reconvirtió al material de partida por oxidación con ácido crómico. Además, el alcohol no formó hidratos como ocurre con el decacloroctahidro-1,3,4-meteno-2H-ciclobuta (cd) pentalen-2-ona.

El producto purificado era un sólido blanco que se descomponía a unos 360°C. Poseía una curva de absorción infra-roja con un máximo único a 2,85 micrones, característico del grupo hidroxilo.

#### EJEMPLO 2

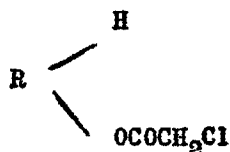
Preparación de derivados cloroacetato.

Se disolvieron 30 partes del alcohol en 289 partes de tolueno, añadiéndose a la solución 3 partes de cloruro de cloro-acetilo, y la mezcla se sometió a reflujo durante 24 horas. A continuación se eliminó el disolvente con ayuda de una corriente de aire, para dar lugar a un sólido bruto que contenía el derivado cloroacetato del alcohol. Este sólido se disolvió en una mezcla acetona-hexano, se decoloró por caldeo con carbón vegetal, se filtró y se cristalizó por enfriamiento. Se obtuvieron 24 partes del producto de la fórmula siguiente, correspondientes a



295686

un rendimiento del 69% del teórico.



5 El producto tenía un punto de fusión de 146-147°C y su espectro infra-rojo acusaba una absorción de carbonilo a 5,60 micrones, bandas estéricas a 8,56-8,82 micrones, y tensión carbono-hidrógeno.

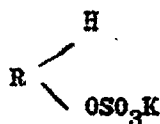
EJEMPLO 3

10 Preparación del derivado de sulfato potásico, mediante ácido clorosulfónico.

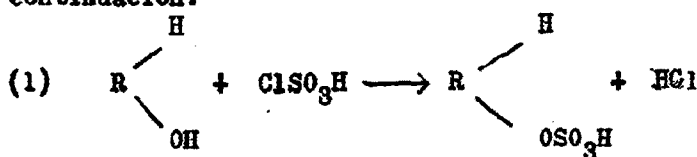
Se disolvieron 40 partes del alcohol en 406 partes de tetracloroetileno y se añadieron a la solución, con agitación a la temperatura ambiente, 9,5 partes de ácido clorosulfónico disuelto en 162 partes de tetracloroetileno.

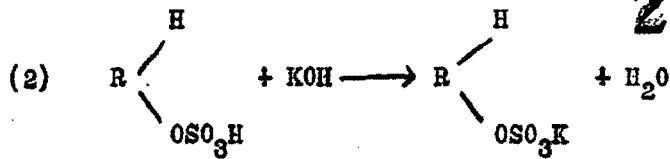
15 La solución se oscureció y se presentó un ligero desprendimiento de calor. La mezcla se agitó a la temperatura durante unos 30 minutos antes de neutralizarse con solución diluída acuosa de hidróxido potásico y la pasta resultante se filtró. Se obtuvieron 42 partes de un sólido que contenía el derivado siguiente de sulfato potásico:

20



25 La reacción, que se desarrolló durante este ensayo, figura a continuación:





5 El producto no tenía punto de fusión, y se descompuso a una temperatura elevada. Una titulación cuaternaria demostró que el producto tenía un peso molecular de 616 comparado con un peso molecular teórico de 611, para el derivado de sulfato potásico. El espectro infra-rojo del producto, demostró una absorción de sulfato aproximadamente a los 8 micrones, y no acusó absorción de carbonilo.

#### EJEMPLO 4

Preparación del derivado de sulfato potásico mediante trióxido de azufre.

15 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 3, utilizando trióxido de azufre en lugar del ácido clorosulfónico. Se obtuvo un producto idéntico, como indicó la comparación de los espectros infra-rojos.

20 Se purificaron 10 g del sulfato potásico derivado, disolviéndolo en 100 ml de isopropanol caliente, tratando la solución con carbón vegetal decolorante, filtrando, evaporando hasta los 50 ml y dejando que el residuo cristalizara.

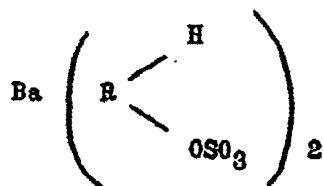
#### EJEMPLO 5

25 Preparación del derivado sulfato de bario.

El sulfato ácido preparado como se describe en el Ejemplo 3, se neutralizó con solución acuosa diluida de hidróxido bórico para proporcionar el siguiente derivado análogo de sulfato bórico



295586



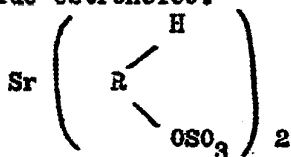
5 Se purificaron 16 g del material, disolviendolo en 1 litro de isopropanol caliente al 50%, tratando la solución con carbón vegetal decolorante, filtrando, evaporando a 350 ml y dejando que el residuo cristalizara.

EJEMPLO 6

10 Preparación del derivado sulfato de estroncio.

El sulfato ácido preparado como se describe en el Ejemplo 3, se convirtió en el derivado sulfato de estroncio siguiente, neutralizando con solución acuosa diluída de hidróxido estroncio.

15



El material se purificó por el procedimiento descrito en el Ejemplo 5.

20

EJEMPLO 7

Preparación del derivado carbamato de N-metilo.

25

Se mezclaron en un frasco para presión, 25 partes del alcohol, 3 partes de isocianato de metilo, 39,6 partes de acetona y 3 gotas de trietilamina; se dejó reposar durante una hora y luego se calentó durante 4,5 horas, a 90-100°C. La mezcla de reacción se dejó enfriar, y luego se evaporó el disolvente. Se obtuvieron 28 partes, correspondientes al rendimiento 100% del siguiente derivado de carbamato de N-metilo del alcohol:





295686

Este material fundía a 175-185°C y tenía un espectro infra-rojo que acusaba absorción de carbonido a 5,71 micrones, y tensión de nitrógeno-hidrógeno cerca de los 3 micrones.

5

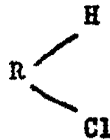
EJEMPLO 8

Preparación de derivado cloruro.

Se calentaron juntas durante 3 horas, a 145-150°C, con agitación, 30 partes del alcohol y 40 partes de pentacloruro de fósforo. Después de enfriar, la mezcla de reacción se vertió en 99 partes de metanol, descomponiéndose así el exceso de pentacloruro de fósforo. El precipitado sólido resultante se separó por filtración y se lavó con metanol para proporcionar 14 partes del derivado siguiente de cloruro del alcohol:

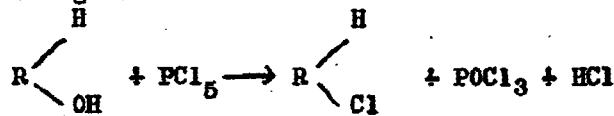
10

15



La reacción desarrollada durante el ensayo, se cree que es la siguiente:

20



Este material era un sólido blanco que fundía a unos 380°C en un tubo cerrado. El espectro infra-rojo del material acusó la ausencia de hidróxilo y otros grupos funcionales.

25

Por análisis, se encontró 75,5% de cloro, con respecto al contenido teórico de cloro de 76,3% calculado para  $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{R} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$ .

EJEMPLO 9

Preparación del derivado laurato.

Se disolvieron 30 partes del alcohol y 13,5 partes de cloruro de lauroilo, en 172 partes de xi-

30



295686

lano, y la solución se calentó a reflujo durante 17 horas. El xileno se desprendió por destilación en vacío y se obtuvo un aceite oscuro, que se disolvió en éter etílico, se extrajo con bicarbonato sódico acuoso para separar el cloruro de lauroilo sin reaccionar, y el éter se evaporó para producir 36,5 partes de un aceite viscoso, correspondientes a un rendimiento de 89,7% del teórico, del derivado siguiente de laurato del alcohol:

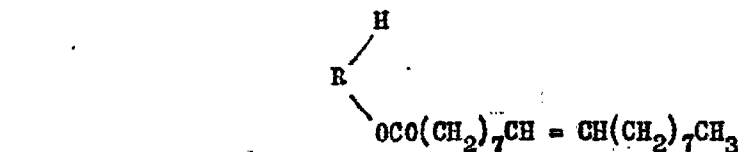


El espectro infra-rojo del producto acusó absorción de carbonilo a 5,64, 5,84 micrones, bandas de éster a 8,79 micrones y tensión de carbono-hidrógeno.

15 EJEMPLO 10

Preparación del derivado oleato.

Se siguió el procedimiento descrito en el Ejemplo 9, utilizando 30 partes del alcohol y 18,5 partes de cloruro de oleilo. Se obtuvieron 40 partes de un aceite viscoso, correspondientes a un rendimiento del 85% del teórico, del derivado oleato siguiente del alcohol.



El espectro infra-rojo del producto acusó absorción de carbonilo a 5,64, 5,83 micrones, bandas de éster a 8,78 micrones y tensión carbono hidrógeno.

EJEMPLO 11

Preparación del derivado N-fenil carbamato.

30 Se mezclan y someten a reflujo con a-



295686

5 gitación durante 22 horas, 25 partes del alcohol, 7 partes de isocianato de fenilo, 86,6 partes de tolueno y 4 partes de piridina. La solución se separa del disolvente por destilación en vacío para proporcionar un sólido vítreo que se disuelve en 22 partes de tolueno. Se agregan 132 partes de hexano y la solución se deja reposar durante la noche. Se presenta la cristalización y se obtienen 7,5 partes de cristales incoloros (punto de fusión 145-147°C) del siguiente derivado N-fenilcarbamato del alcohol:

10



15 Se recuperan otras 10,5 partes de producto por concensación del filtrado, para dar un rendimiento total de 57% del teórico.

El espectro infra-rojo del producto acusó absorción de carbonilo a 5,76 micrones, tensión nitrógeno-hidrógeno a 2,97 micrones y vibraciones de anillo aromático a 6-7 micrones.

20

EJEMPLO 12

Preparación del derivado carboetoxi-metil-carbamato.

25 Se disolvieron 30 partes de alcohol y 8 partes de acetato de isocianato de etilo, en 86,6 partes de tolueno. Se añadieron 5 partes de piridina, y la solución se agitó con reflujo durante 11 horas. Se retiró el disolvente por destilación en vacío, para obtener un aceite viscoso que se disolvió en diclorometano, se trató con carbón vegetal decolorante y se filtró. Al filtrado se le agregó hexano y se retiró algo de diclorometano, por destilación. Después del enfriamiento, se obtuvo un sólido

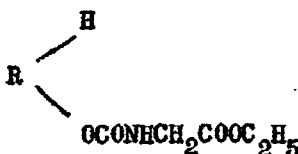
30



295686

que formaba 28 partes (74% de la teoría) del derivado  
carboetoximetilcarbamato siguiente del alcohol:

5



10

Una parte del producto se recrystalizó en hexano para  
proporcionar un sólido blanco con un punto de fusión  
de 141-145°C. El espectro infra-rojo del producto puri-  
ficado acusó absorción de carbonilo a 5,70, 5,81 micro-  
nes, y tensión nitrógeno-hidrógeno a 3 micrones.

EJEMPLO 13

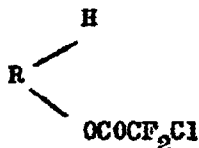
Preparación del derivado clorodifluoroacetato.

15

En unas 20 partes de cloruro de clorodi-  
fluoroacetilo en 173 partes de tolueno, se disolvieron  
30 partes del alcohol. La mezcla se sometió a reflujo  
con agitación a 95-100°C durante 20 horas, se enfrió  
y se separó del disolvente por destilación en vacío. El  
sólido resultante se disolvió en hexano y se congeló en  
hielo-acetona seco. Se obtuvieron en 2 porciones, 22 par-  
tes (57% de la teoría), del derivado siguiente de cloro-  
difluoroacetato del alcohol.

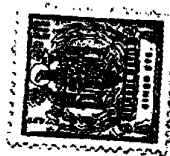
20

25



Una parte del producto se recrystalizó en hexano para  
proporcionar un sólido blanco con un punto de fusión  
de 112-118°C. El espectro infra-rojo del producto pu-  
rificado acusó absorción de carbonilo a 5,57 micrones  
y bandas de éster cerca de 8,46 micrones.

30



295686

EJEMPLO 14

Preparación del derivado bromuro.

Se mezclaron en un tubo Carius, 30 partes del alcohol, 54 partes de tribromuro de fósforo y 32 partes de bromo. El tubo se cerró, a la lámpara, se calentó a 140-160°C durante 9 horas, se enfrió y se abrió, y la masa de reacción se lavó con agua, se filtró y se secó al aire. Se obtuvieron 34 partes de producto húmedo que contenía el siguiente derivado de bromuro del alcohol:

5

10



El producto se recrystalizó tres veces en mezcla de alcohol metílico-diclorometano para obtener un sólido blanco de un punto de fusión de unos 380°C, con descomposición. El espectro infra-rojo del producto acusó ausencia de hidroxilo y otros grupos funcionales.

15

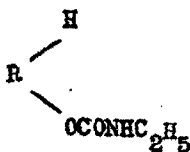
EJEMPLO 15

Preparación del derivado etil-carbamato.

Se disolvieron 20 partes del alcohol y 5 partes de isocianato de etilo, en 176 partes de benceno, se añadieron 3 gotas de trietilamina, y la solución se sometió a reflujo durante 17 horas a unos 80°C. La solución se separó del disolvente por destilación en vacío, para obtener un sólido de color tostado, que se lavó con hexano y se obtuvieron 21 partes (91% de la teoría) de un producto secado al aire que contenía el derivado etilcarbamato siguiente del alcohol:

20

25



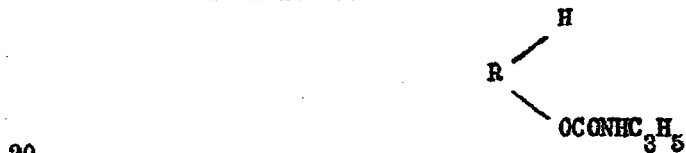


5 Una pequeña parte del producto se recrystalizó en hexano, para obtener un producto purificado que fundía a 174-176°C. El espectro infra-rojo del producto acusó absorción de carbonilo a 5,74 y 5,83 micrones, y tensión nitrógeno-hidrógeno a 3 micrones.

EJEMPLO 16

Preparación del derivado n-propilcarbamato.

10 Se mezclaron 20 partes del alcohol y 6 partes de isocianato de n-propilo con 176 partes de benceno, agregándose 3 gotas de trietilamina, y la mezcla se sometió a reflujo durante unas 18 horas. La solución resultante se separó del disolvente por destilación en vacío, para obtener un sólido de color tostado que se trituró con hexano y se filtró. El material filtrado se lavó con hexano para proporcionar 22 partes (96% de la teoría) de producto que contenía el derivado siguiente n-propilcarbamato del alcohol:



25 La mayoría del producto se recrystalizó en una mezcla hexano-cloruro de etilano para obtener un producto purificado con un punto de fusión de 126-129°C. El espectro infra-rojo del producto acusó absorción de carbonilo a 5,72 y 5,83 micrones, y tensión nitrógeno-hidrógeno a 3,01 micrones.

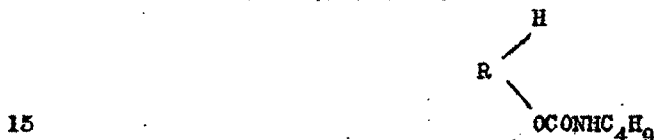
EJEMPLO 17

Preparación de n-butil carbamato.

30 Se disolvieron 15 partes del alcohol y 4 partes de isocianato de n-butilo, en 176 partes de ben-



ceno, se agregaron 3 gotas de trietilamina y la solución se sometió a reflujo durante 17 horas. El disolvente se separó de la solución por destilación en vacío, y el sólido resultante se trituró con hexano y se filtró. El sólido se identificó como alcohol sin reaccionar. El filtrado y el sólido se combinaron, y se añadieron 176 partes de benceno, 10 partes de isocianato de butilo y varias gotas de trietilamina. Esta mezcla se sometió a reflujo a unos 80°C durante 22 horas y el disolvente y el exceso de isocianato se separaron por destilación en vacío, para proporcionar un aceite viscoso que contenía el derivado siguiente de n-butil carbamato del alcohol:



El producto se disolvió en diclorometano, y se añadió hexano. Se evaporó por filtración una pequeña cantidad de material insoluble, y el filtrado se hirvió hasta presentarse la cristalización. La pasta resultante se enfrió, y el producto sólido se separó por filtración y se lavó con hexano proporcionando 10 g de producto con un punto de fusión de 147-149°C. El espectro infrarrojo del producto acusó absorción de carbonilo a 5,72 micrones y tensión nitrógeno-hidrógeno a 3 micrones.

25 EJEMPLO 18

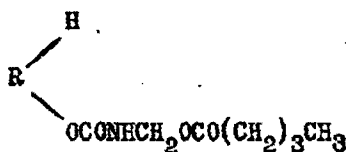
Preparación del derivado carbobutoximetil carbamato.

Se mezclaron 15 partes del alcohol y 4,8 partes de acetato de isocianato de butilo con 220 partes de benceno y varias gotas de trietilamina. La mezcla se calentó a reflujo durante 19 horas. El disolvente

30



se retiró por destilación en vacío, para obtener un  
aceite viscoso que se trituroó con éter de petróleo  
caliente de bajo punto de ebullición, para obtener  
un sólido que contenía el derivado de carbobutoxi-  
carbamato del alcohol.



El sólido se separó por filtración y se lavó con éter  
de petróleo para obtener 17 partes de producto de un  
punto de fusión de 109-112°C. El espectro infra-rojo  
del producto acusó absorción de carbonilo a 5,65, 5,77  
micrones y tensión de nitrógeno-hidrógeno a 2,96 micro-  
nes.

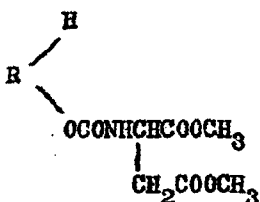
EJEMPLO 19

Preparación del producto de reacción alcohol- $\alpha$  -iso-  
cianato glutarato de dimetilo.

Se mezclaron 15 partes del alcohol  
y 5,2 partes de  $\alpha$  -isocianato glutarato de dimetilo,  
con 220 partes de benceno que contenían algunas gotas  
de trietilamina. La mezcla se calentó a reflujo duran-  
te varias horas y luego se despojó del disolvente por  
destilación en vacío para proporcionar un aceite visco-  
so que se trituroó con éter de petróleo de bajo punto  
de ebullición, que contenía una pequeña cantidad de clo-  
ruro de metileno, formándose así un sólido de color testa-  
do. El sólido se separó por filtración y se lavó con  
éter de petróleo para proporcionar 13 partes del pro-  
ducto de reacción siguiente del alcohol y el  $\alpha$  -isocia-  
nato glutarato de dimetilo:



295686



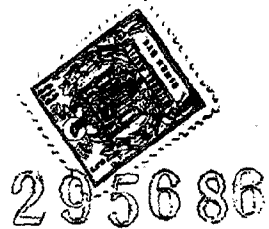
5 El producto tenía un punto de fusión de 122-132°C. Su espectro infra-rojo acusó absorción de carbonilo de 5,7 a 5,78 micrones y tensión de nitrógeno-hidrógeno a 2,89 micrones.

10 El alcohol y sus derivados de este invento, pueden aplicarse directamente como pesticidas pero ventajosamente se incorporan en portadores adecuados líquidos o sólidos para proporcionar pulverizaciones pesticidas o composiciones pulverulentas.

15 Las composiciones pesticidas líquidas contienen, generalmente, en proporciones ponderales alrededor de 10 a 25% del alcohol o derivado como agente activo, alrededor de 65 a 88% de un disolvente aromático y alrededor de 2 a 10% de un agente adecuado de mojadura o emulsionante, tal como oleato de diglicol, éter fenílico p-isocilico de glicol polietilénico, mezclas de alcoholes poliéteres alquil-arílicos con sulfonatos alquil-arílicos y mezclas de esteres de polioxietileno sorbitan de ácidos grasos y de resinas mezclados con sulfonatos alquil-arílicos. Las soluciones concentradas se diluye o mezcla con agua para formar una dispersión o emulsión acuosa adecuada para la aplicación por pulverización, que contenga de 0,001 a 0,1 % aproximadamente en peso de ingrediente activo.

25 Los disolventes aromáticos representativos de los que pueden usarse para preparar las composiciones pesticidas líquidas, son xileno, disolventes aromáticos

30



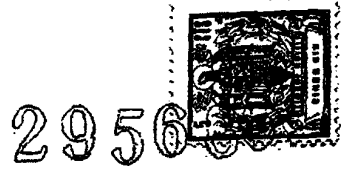
elevados, naftalenos metilados y nafta aromática densa.

La composición pulverulenta mojabable contiene, generalmente, en proporciones ponderales, alrededor de 25 a 75% del ingrediente activo, de 20 a 73% aproximadamente de soporte portador sólido finamente dividido y alrededor de 2 a 3% de agentes adecuados de mojadura y dispersión. Los sulfonatos polietéricos, y los sulfonatos alquil-arílicos son agentes de mojadura clásicos. Los agentes de dispersión típicos son sulfonatos de lignina y condensados de ácido naftaleno sulfónico-formaldehído.

Las composiciones pulverulentas mojables pueden prepararse fácilmente mezclando o moliendo el ingrediente activo con el soporte y el agente de mojadura, a un tamaño clásico de partículas de 30 a 40 micrones aproximadamente. La composición se mezcla con agua para formar una dispersión acuosa adecuada para el rociado, que contenga aproximadamente de 0,001 a 0,1% en peso de ingrediente activo.

Los soportes sólidos representativos de los que pueden utilizarse para preparar los polvos susceptibles de mojarse, son los silicatos de magnesio y aluminio (por ejemplo talco, arcillas de caolín y arcillas "attapulgits"), carbonatos (por ejemplo dolomita y greda (materiales que contengan ácido silícico (por ejemplo tierra de diatomeas), tierra de bataneros, yeso y azufre.

Es sabido en la técnica, que no es posible especificar la cantidad mínima del ingrediente activo que ha de utilizarse para proporcionar la toxicidad deseada, ya que depende de variables tales como los organismos determinados a controlar, y las condiciones ambientales.



A continuación se indican ensayos de pesticidas utilizados como ejemplos, del alcohol y sus derivados a que este invento se refiere:

	<u>INGREDIENTE ACTIVO</u>	<u>FORMULA</u>	<u>MUEERTES %</u>		
			<u>Larvas de escarabajo de habichue la mejicana</u>	<u>Orugas me-ridionales</u>	<u>Afidos de los guisante</u>
5	El alcohol	1 parte de solución acetónica por 19 partes de agua	90	100	
10	Derivado cloroacetato	1 parte de solución acetónica por 9 partes de acetona + 10 partes de agua	90	100	
	Derivado cloruro	1 parte de solución acetónica por 19 partes de agua	100	100	50
15	Derivado sulfato potásico	9,56 kg.de composición pulverulenta mojable al 25% por 1.000 l.de agua	100	100	
	Derivado N-metil carbamato	2,39 kg.de ingrediente activo, tal como solución acetónica por 1.000 l.de agua.	100	100	100
20	Derivado de N-fenil carbamato.	9,56 kg.de composición al 25% de polvo mojable, por 1.000 l de agua.		100	
	Derivado laurato	2,39 kg.de ingrediente activo tal como solución acetónica, por 1.000 l. de agua		80	
25	Derivado oleato	2,39 kg.de ingrediente activo tal como solución acetónica, por 1.000 l.de agua		80	100
	Derivado bromuro	2,39 kg.de ingrediente activo tal como solución acetónica, por 1.000 l.de agua.	100	100	100

295686

INGREDIENTE ACTIVO	FORMULA	MUERTES %		
		Larvas de de habichue la mejicana	Orugas me ridionales	Afidos de los guisante:
Derivado carboetoxi- metilcarbamato	9,56 kg.composi- ción en polvo mojable al 25% por 1.000 l.de agua.	100	100	100
Derivado clorodifluo roacetato	9,56 kg.composi- ción al 25% de polvo mojable, por 1.000 l.de agua.	100	100	
Derivado etil-car- bamato	2,39 kg.de in- grediente acti- vo por 1.000 l. solución acetona agua( 1:1)	100	100	100
Derivado n-propil carbamato	2,39 kg.ingredien- te activo por 1000 l.de solución ace- tona-agua ( 1:1)	100	100	100
Derivado carbobuto- ximetil carbamato	2,39 kg.de ingre- diente activo por 1.000 l.solución acetona-agua (1:1)	80	100	100
Producto de reacción alcohol-dimetil - isocianato glutarato	2,39 kg.de ingre- diente activo por 1.000 l.solución acetona-agua (1:1)		100	

- (a) - 4,8 g de ingrediente activo disueltos en 100 cc. de acetona.
- (B) - 25% de ingrediente activo, 73,5 % de "Attaclay" (soporte de arcilla attapulgita), 0,75% de "Elvanol" 51-05 (agente de dispersión de alcohol polivinílico sintético soluble en agua), 0,75% de "Nacconol SW" (agente de mojadura sulfonato alquil-arílico).

Los ensayos sobre la toxicidad con respecto a las larvas de escarabajo de habichuela mejicana (Epilechna vari-vestis) se realizaron rociando plantas hor-



295686

tícolas de habichuelas (arándano) con la composición indicada del ingrediente activo, y dejándo que las plantas se secaran. Las larvas se confinaron en el follaje tratado, por medio de jaulas de tela metálica. El record de mortandad se realizó 3 días después del tratamiento.

Los ensayos en orugas meridionales (Prodenia eridania) se realizaron pulverizándo plantas hortícolas de habichuelas (arándano) con la composición indicada del ingrediente activo, y dejándo que las plantas se secaran. Las orugas se confinaron en el follaje tratado, por medio de jaulas de tela metálica. La cuenta de la mortalidad se realizó tres días después del tratamiento.

Los ensayos con respecto a la toxicidad para los ácidos del guisante, (Macrosiphum pisi) se realizaron retirándo los ácidos de las plantas infestadas, colocándolos en un tamiz de tela metálica y rociandolos con la composición indicada del ingrediente activo. Después del tratamiento, los ácidos se confinaron a las plantas de habichuela ancha sin tratar. El record de la mortalidad se presentó tres días después del tratamiento.

Una solución al 1% del alcohol diluído con agua suficiente para conseguir una concentración de 10 partes por millón, se ensayó con respecto a las esporas de Sclerotinia fructicola mildiu de "fruto duro", obtenidas haciendo crecer el hongo durante una semana en dextrosa de patata, plantas de agar. Después de un período de incubación de 24 horas a 18,3°C., la solución se examinó al microscopio para determinar el porcentaje medio de terminación de esporas. Se comprobó que el alcohol proporcionaba una germinación de 0% de esporas, comparado con la terminación de 92% para

295686

para el ión cobre en un ensayo análogo.

N O T A

5            Descrita suficientemente la naturaleza del in-  
              vento, así como la manera de realizarlo en la práctica, de-  
              be hacerse constar que las disposiciones anteriormente in-  
10            dicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en  
              cuanto no alteren su principio fundamental. También se ha-  
              ce constar que el invento corresponde a una solicitud de  
              patente presentada en EE.UU. de América con fecha 30 de e-  
15            nero de 1.963 nº 255.065, acogiéndose, por lo tanto, a los  
              beneficios que conceden los convenios internacionales en vi-  
              gor y siendo lo que constituye la esencia del referido in-  
              vento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20  
              años en España: " Procedimiento para la preparación de com-  
20            posiciones pesticidas"; caracterizándose por lo siguiente:

              1ª.- Procedimiento para la preparación de compo-  
              siciones pesticidas, caracterizado porque el elemento activo  
              decaclorooctahidro-1,3,4-meteno-2H-ciclobuta (cd) pentalen-  
              2-01, se obtiene reduciendo decaclorooctahidro-1,3,4-meteno-  
25            2H-ciclobuta (cd) pentalen-2-ona.

              2ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, ca-  
              racterizado porque la reacción se realiza con un hidruro me-  
              tálico, preferiblemente un tetrahidruro metálico, en un di-  
              solvente orgánico inerte prácticamente en condiciones anhí-  
25            dras, a una temperatura de 50° a 175°C, preferentemente de  
              85° a 100°C.

              3ª.- Procedimiento para la preparación de com-  
              posiciones pesticidas mezclando un ingrediente activo con  
              un soporte inerte para el mismo, caracterizado porque el in-  
30            ingrediente activo es decaclorooctahidro-1,3,4-meteno-2H-ciclo-

295080

buta (cd) pentalen-2-01, o un derivado del mismo que con preferencia se halla presente en la preparación en la proporción ponderal de 0,001 a 0,1%.

4ª.- Procedimiento según reivindicación 3ª, caracterizado porque el derivado es un ester inorgánico u orgánico, con preferencia un ester de ácido carbónico, o un carbamato.

5ª.- Procedimiento para la preparación de composiciones pesticidas; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta MEMORIA consta de VEINTITRES hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

24 ENE 1964  
ALLIED CHEMICAL CORPORATION

D. GÓMEZ ACEBO Y MOSES