



PATENTE DE INVENCION

Ref: I.C.I. Case No. PP.16926.

302424

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento de obtención de composiciones  
pesticidas".

=====

*Solicitante:* IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,  
residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres,  
Inglaterra.

=====

Este invento se refiere a nuevas composiciones  
pesticidas que contienen una 1,3,4-oxadiazol-5-ona,  
como ingrediente activo.

Una peste o plaga cuyo control ha ofrecido un  
5. problema especialmente difícil es el "spider mite" que



302424

pertenece a la familia de las Tetranyquidas. Los daños ocasionados en las huertas y otras cosechas agrícolas y ortícolas aumentaron en alto grado al introducirse determinados insecticidas tales como DDT. Estos insectici-

5. das aunque eficaces contra muchas plagas, no controlan la antes indicada de modo eficaz y sin embargo destruyen muchos de sus enemigos, Como consecuencia, los ejemplares de esta plaga se multiplicaron y los daños ocasionados fueron superiores. Con objeto de luchar contra estas
10. invasiones, se han ensayado muchos insecticidas. En general, sin embargo han sido insuficientemente activos. Un cierto éxito se ha logrado con el parathion y otros insecticidas que contienen fósforo. Sin embargo la utilidad de estos materiales se limita bien por su elevada
15. toxicidad con respecto a los animales de sangre caliente, o por el hecho de que los insectos parecen desarrollar una resistencia para los cuerpos citados. Se ha descubierto, sin embargo, que las composiciones pesticidas que contienen como ingrediente activo una 4-aril-1,3,4-
20. oxadiazol-5-ona son muy eficaces contra la araña roja y sus huevos, y más especialmente contra estos.

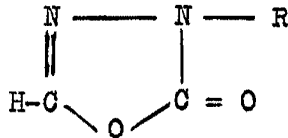
- Así pues, este invento comprende composiciones pesticidas perfeccionadas que comprenden una 4-aril-1, 3,4-oxadiazol-5-ona mezclada con un diluyente sólido o un diluyente líquido que contenga un agente de superficie activa.
- 25.

- Los grupos arilo incluyen un grupo fenilo o un grupo -naftilo, cada uno de los cuales puede estar sustituido o insustituido. Los sustituyentes adecuados incluyen con preferencia, un grupo alquilo.
- 30.



312424

5. que contenga de 1 a 6 átomos de carbono, preferentemente un grupo alcoxi,  
que contenga de 1 a 6 átomos de carbono, preferentemente un grupo alquiltercapto, un grupo amino que puede estar sustituido o insustituido, un grupo amido que incluya un grupo sulfonamida, un grupo carbo-alcoxi, un grupo ciano, un átomo halógeno con preferencia un átomo de cloro, un grupo hidroxilo y un grupo nitro. Los compuestos preferidos incluyen los que tienen la fórmula

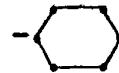


10. en la que R puede ser uno de los grupos siguientes:

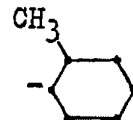
Compuesto

- R

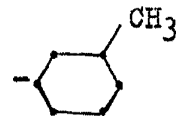
1.



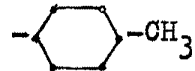
2.



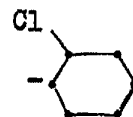
3.



4.



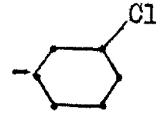
5.





3.2424

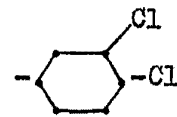
6.



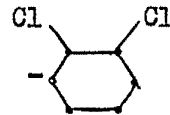
7.



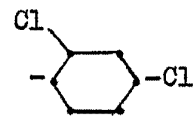
8.



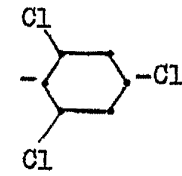
9.



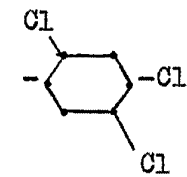
10.



11.



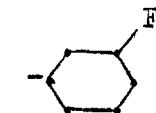
12.



13.



14.



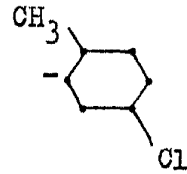


302424

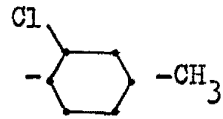
15.



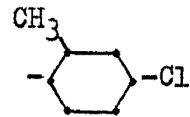
16.



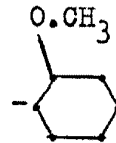
17.



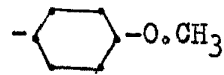
18.



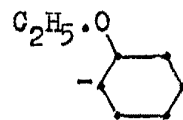
19.



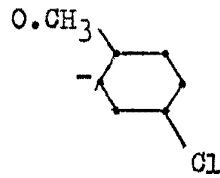
20.



21.



22.



23.





302424

- Las composiciones pueden ser sólidas en cuyo caso el ingrediente activo se halla presente en mezcla con un diluyente sólido que, con preferencia, es un polvo. Constituyen diluyentes sólidos apropiados; caolín, tierra de bataneros, yeso, sal, tierra de Hewitt magnesia calcinada, fosfato tricálcico y arcilla para porcelana. En general se prefieren las composiciones líquidas por ser de aplicación más conveniente. Corrientemente comprenden dispersiones o emulsiones acuosas en las que el ingrediente activo se mantiene en forma dispersada en agua, por medio de un agente de superficie activa, por ejemplo un agente de mojadura o un agente de dispersión. En las dispersiones, las partículas sólidas del ingrediente activo se hallan presentes en la fase acuosa, mientras que en las emulsiones, el ingrediente activo está presente en forma de solución en un disolvente insoluble en agua, y la de fase dispersada comprende dos pequeñas gotas de la solución. Los agentes de superficie activa, incluyen productos de condensación de óxido de etileno con varias substancias, por ejemplo con alquil-fenoles incluyendo octil fenol y nonilfenol, monolaurato de sorbitan, alcohol alélico, alcohol cetílico y polímero de óxido de propileno. Otros agentes adecuados incluyen el benceno sulfonato de calcio dodecilo, el lignosulfonato de calcio el lignosulfonato de sodio y el lignosulfonato de amonio. Un método conveniente para preparar una composición líquida, comprende el disolver el compuesto y el agente de superficie activa en un disolvente, por ejemplo dimetil formamida, sulfóxido de dimetilo, dioxano o metil celo-
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.



302474

solve y agitar luego la solución con agua. Las cantidades de los compuestos que pueden usarse en las composiciones, pueden variar entre amplios límites, según el compuesto que ha de usarse. En general, sin embargo se prefieren composiciones que contengan de 2 a 0,05 % en peso de los compuestos aunque a veces son convenientes cantidades superiores o inferiores.

- 5.
- Las composiciones que contienen cantidades pequeñas de compuestos activos, son de transporte inconveniente a causa de la gran cantidad de diluyente inerte presente. Consiguientemente, los fabricantes suministran en general composiciones en forma de una composición concentrada que hay que diluir, corrientemente con agua, antes de la aplicación. Las composiciones cocentradas son con preferencia líquidas, y pueden comprender una solución del compuesto y un agente de superficie activa, en un disolvente que puede ser soluble o insoluble en agua. Antes de usarla, la composición se agita con agua y, según que el disolvente sea soluble o insoluble en agua, la composición diluída resultante comprenderá una dispersión o una emulsión del ingrediente activo. Como forma variante de composición figura un polvo dispersible que puede comprender una mezcla finamente dividida de ingrediente activo, y un agente sólido de superficie activa que puede constituir una parte o todo el diluyente sólido presente en la composición. Las composiciones líquidas adecuadas para la agitación, se obtienen por tanto fácilmente agitando el polvo dispersable con agua. Las composiciones concentradas pueden contener de 10 a 80% en peso del ingrediente activo,
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



aunque corrientemente se prefiere de 25 a 60% en peso.

5. Las composiciones son para utilizarse principalmente para la destrucción de las láminas de araña roja y más especialmente sus huevos. Las composiciones, sin embargo, son tóxicas también para otras plagas por ejemplo el black aphids (aphids fabas), green aphids (Macrosiphum pisi), larvas de mosquitos (Aedes aegyptii), escarabajo de la mostaza (Phaedon cochleariae) y mosca corriente (Musca doméstica).

10. Los compuestos usados en estas composiciones pueden obtenerse por varios métodos. Sin embargo, uno muy a menudo conveniente comprende el colocar una formil hidrazina de fórmula  $R^1.NH.NH.CHO$ , en la que  $R^1$  es un grupo fenilo o -naftilo que puede estar sustituido o no, en reacción bien con fosgeno o en ester clorofórmico con preferencia en presencia de un diluyente líquido, por ejemplo benceno, tolueno o xileno. La reacción, con preferencia se realiza a temperaturas elevadas, y corrientemente al punto de ebullición del diluyente. Por conveniencia, puede incluirse un indicador en la mezcla de reacción, para indicar cuando ésta llega a la terminación. Un indicador adecuado es el bicarbonato sódico, que desprende dióxido de carbono con efervescencia en presencia del ácido clorhídrico que se produce como resultado de la interacción de la formilhidrazina y el fosgeno o el ester clorofórmico. A condición de que se use bicarbonato sódico suficiente, la terminación de la efervescencia proporciona una indicación del fin de la reacción principal. El tiempo que tarda la reacción para llegar a la termina-

15.

20.

25.

30.



ción, varía con la naturaleza de los reactivos y las cantidades presentes, sin embargo, en general bastan de 2 a 10 horas.

5. Este método de preparación no es siempre adecuado para los compuestos en los que el átomo de carbono y el grupo fenilo o -naftilo o adyacente al átomo de carbono que lleva el grupo oxadiazolona, lleva también un sustituyente, especialmente grande, por ejemplo un átomo de cloro. Los compuestos de esta naturaleza se obtienen con facilidad tratando un fenilo o -naftilato cloroacético de la fórmula  $R^1-N=N-CH_2COOH$  en la que  $R^1$  tiene el significado antes indicado, bien con una base débil, por ejemplo bicarbonato sódico, o una amina orgánica o una base enérgica, por ejemplo, hidróxido sódico, utilizado en solución diluída. Este método es también aplicable a la preparación de compuestos susceptibles de prepararse por el método anterior. La reacción se realiza normalmente con suavidad a la temperatura ambiente y requiere en general de 2 a 24 horas para llegar a la terminación.
- 10.
- 15.
- 20.

- Aunque este invento se dirige principalmente a nuevas composiciones pesticidas, comprende también como ulterior característica un procedimiento para proteger la vida de las plantas contra los ataques de plagas, que comprende el tratar las plantas infectadas por plagas, con algunas de las composiciones a continuación descritas.
- 25.

Este invento se aclara por los ejemplos siguientes:

30. EJEMPLO 1 - Este ejemplo aclara una composición líquida

20719424 J



concentrada, fácilmente diluible en agua para formar una emulsión acuosa adecuada para la aplicación.

- |    |   |                   |
|----|---|-------------------|
|    | Compuesto 1   | 10 partes en peso |
|    | Dimetil formamida   | 70 " " "          |
| 5. | Agente de mojadura que comprende un producto de condensación de nonilfenol y óxido de etileno | 20 " " "          |

EJEMPLO 2 - Este ejemplo aclara un polvo dispersable fácilmente convertible, por agitación con agua, en una dispersión acuosa diluída, adecuada para la aplicación.

- |     |                      |                   |
|-----|----------------------|-------------------|
|     | Compuesto 17         | 50 partes en peso |
|     | Lignosulfato cálcico | 10 " " "          |
| 15. | Arcilla de porcelana | 40 " " "          |

EJEMPLO 3 - Este ejemplo se refiere a una composición sólida adecuada para usarse como polvo para el espolvoreado sin ulterior dilución.

- |     |              |                  |
|-----|--------------|------------------|
|     | Compuesto 20 | 2 partes en peso |
| 20. | Talco        | 98 " " "         |

EJEMPLO 4 - Este ejemplo se refiere a una composición líquida diluída para aplicarse sin ulterior dilución.

- |     |                                    |                    |
|-----|------------------------------------|--------------------|
|     | Compuesto 8                        | 0,5 partes en peso |
| 25. | Bencenosulfonato de sodio dodecilo | 1,0 " " "          |
|     | Acetona                            | 3,5 " " "          |
|     | Agua                               | 95 " " "           |

EJEMPLO 5 - Se prepararon varias composiciones pesticidas con las distintas 4-aril-1,3,4-oxa-

30-24



- diazol-5-onas indicadas a continuación, disolviendo los ingredientes activos en una mezcla de 2 volúmenes de acetona y un volumen de diacetona-alcohol, para formar soluciones que contenían 4% en peso de los ingredientes activos. Las soluciones se convirtieron luego en dispersiones acuosas por dilución con una solución constituida por 0,01% en peso de un agente de mojadura que se vende con el nombre comercial de "LIS-SAPOL NX" disuelto en agua. Las actividades de estas dispersiones se ensayaron a continuación contra gorgojos de araña roja adultos y sus huevos, del modo siguiente.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Se infectaron plantas de habichuela francesa cada una con dos hojas con gorgojos adultos y las plantas se dejaron permanecer un período de 12 horas sin ulterior tratamiento. Durante este período, los gorgojos desobaron. Los gorgojos se retiraron luego de una hoja de cada planta por medio de aire comprimido, después de lo cual las plantas se rociaron o pulverizaron con las composiciones anteriores, que contenían 0,1 % de los ingredientes activos, inmediatamente después de la pulverización o rociado, las hojas que contenían los huevos solamente se desprendieron y el peciolo se introdujo en un tubo de agua. Tres días después de la pulverización o rociado la hoja que contenía los gorgojos se examinó para determinar el número de insectos muertos, y seis días después del rociado o pulverización, la hoja que contenía los huevos se examinó también para observar el número de los mismos que se habían desarrollado.



Los ensayos se realizaron utilizando los compuestos números 1, 6, 7, 8, 13 y 20. En cada caso, se habían destruido más del 90% de los gorgojos y de sus huevos.

5. Otra serie de ensayos se realizó contra huevos de los gorgojos de araña roja, utilizando composiciones que contenían compuestos 2, 3, 4, 5, 14, 15, 16, 18, 19, 21, 22 y 23. Todas las composiciones ensayadas destruyeron más del 90% de los huevos y estos resultados aclaran la elevada actividad ovicida de los compuestos.
- 10.

N O T A

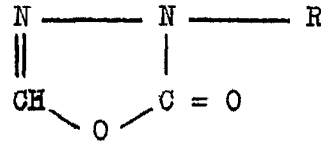
15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Inglaterra, con fecha 24 de julio de 1963, nº 29326/63, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE COMPOSICIONES PESTICIDAS"; caracterizándose por lo siguiente:
- 20.
- 25.

30. 1a.- "Procedimiento de obtención de composiciones pesticidas", caracterizado porque comprende el mezclar de 10 a 80% en peso de una 4-aril-1,3,4-oxadiazol-



5-ona de fórmula general

302424



en la que R es un grupo fenilo sustituido, con un diluyente sólido, o líquido y un agente de superficie activa.

- 5.                    2ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque el grupo fenilo está sustituido por un grupo alquilo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono.
- 3ª.- Procedimiento según reivindicación 2ª, caracterizado porque el grupo alquilo es un grupo metilo.
- 10.                   4ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque el grupo fenilo está sustituido por un grupo alcoxi que contiene 1 a 6 átomos de carbono.
- 5ª.- Procedimiento según reivindicación 4ª, caracterizado porque el grupo alcoxi es un grupo metoxi.
- 15.                   6ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque el grupo fenilo está sustituido por un átomo de halógeno.
- 7ª.- Procedimiento según reivindicación 6ª, caracterizado porque el halógeno es cloro.
- 20.                   8ª.- Procedimiento de obtención de composiciones pesticidas, tal y como queda sustancialmente des-



302424

crito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

24 JUL. 1964

5.

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

J. GÓMEZ ACEBO Y MODEI