

11 FEB



322928

MEMORIA DESCRIPTIVA

para

una Patente de Invención

por veinte años en España,

a favor de

THE UPJOHN COMPANY

(sociedad EE.UU.)

residente en

Kalamazoo, Michigan (EE.UU.)

301 Henrietta Street

por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPOSICIONES EXTERMINADORAS DE
INSECTOS"

INVENTOR: Alan James Lemin, de nacionalidad norteamericana.

PRIORIDAD: Solicitud Patente USA Serial No. 432.824 del día 15 de Febrero
de 1965.

322928

11 FEB 1943



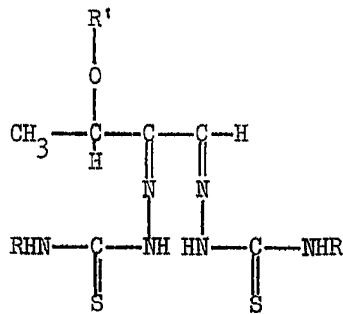
-2-

1943

1 Esta invención se refiere a un nuevo proceso biológico y a composiciones nuevas. Esta invención está dirigida más particularmente al nuevo proceso biológico -- control de plagas por insectos -- con 2-oxobutiraldehído 3-sustituído bis(tiosemicarbazonas); y a nuevas composiciones -- 2-oxobutiraldehído 3-sustituído bis(tiosemicarbazonas) en un alimento para insectos.

Las 2-oxobutiraldehído 3-sustituído bis(tiosemicarbazonas) principio activo del proceso y las composiciones de esta invención -- tienen la siguiente fórmula de estructura general:

10



I

15

en donde R es seleccionado del grupo constituido por hidrógeno y metilo, y R' es seleccionado del grupo constituido por hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo, acetilo, propionilo, butirilo, e isobutirilo. Los compuestos de acuerdo con Fórmula I son también eficaces en las formas de sus sales de metal alcalino y sus quelatos metálicos.

De acuerdo con la invención, se ha encontrado ahora que las 2-oxobutiraldehído 3-sustituído bis(tiosemicarbazonas), como se define en Fórmula I (incluyendo sales de metal alcalino y quelatos metálicos), son venenosas para los insectos. Los compuestos no matan -

25.

322928

-3-



1 necesariamente los insectos a las dosis contempladas por el proceso de esta invención, pero sí actúan como un veneno sobre el sistema reproductor de los insectos y hace que los insectos envenenados pongan huevos que no desarrollan.

5 Este nuevo descubrimiento proporciona un nuevo medio para controlar las plagas por insectos evitando la reproducción de los mismos. Cuando los insectos se hacen estériles desde el punto de vista reproductor con 2-oxobutiraldehído 3-sustituído bis(tiosemicarbazonas) (compuestos de acuerdo con Fórmula I y sales de metalalcalino y quelatos metálicos de los mismos) las hembras dejan deponer huevos o los huevos que ponen no se desarrollan. Pasando el tiempo, los insectos adultos envejecen y mueren, el número de individuos reproductores se hace demasiado pequeño para mantener las características numéricas de plaga, consiguiéndose así el control.

15 La eficacia quimiosterilizante sobre los insectos de 2-oxobutiraldehído 3-sustituído bis(tiosemicarbazona) varía de acuerdo con la susceptibilidad de varios insectos para determinadas cantidades de los compuestos. Algunos insectos son esterilizados con cantidades relativamente pequeñas de los compuestos, y por razones económicas prácticas es preferible no usar más que las cantidades relativamente pequeñas suficientes para esterilización. Usada de esta manera no se arrasa con un número de insectos con características de plaga; pero se suprime la reproducción y se reduce en número significativo las generaciones subsiguientes. El uso persistente del quimiosterilizante dará por resultado el control de las -



1943

1 plagas indeseables.

Las 2-oxobutiraldehido 3-sustituído bis(tiosemicarbazonas), de acuerdo con Fórmula I incluyendo sus sales de metal alcalino y quelatos metálicos, son activas en concentraciones bajas contra áca-
5 ros, moscas, mosquitos, Triphidos, escarabajos de las habas, pulgo-
nes, gusano soldado, orugas de las salinas y otras larvas de lepidóp-
teros. En la forma como se utiliza aquí, el término "insecto" se -
usa en el mismo sentido que en el Acta Federal de Insecticidas, Fun-
gicidas, y Rodentícidas de 1947 de los E.U.A., y se refiere genéri-
10 camente a animales comprendidos en el Grupo Artrópodos, en forma -
ilustrativa, Clase Insectos, por ejemplo, Ordenes Isóptero, Tisanóp-
tero, Malofaga, Hemíptera, Anoplura, Homoptera, Coleoptera, Lepidóp-
tera, Ortoptera, Díptera, e Himenóptera; y Clase Aracnida, por ejem-
plo, Ordenes Araneae y Acarina.

15 Las 2-oxobutiraldehido 3-sustituído bis(tiosemicarbazonas)
de Fórmula I son compuestos conocidos. Se preparan, haciendo reac-
cionar una tiosemicarbazida y un 2-oxobutiraldehido 3-sustituído, en
donde el sustituyente en posición 3 es un miembro seleccionado del -
grupo constituido por hidroxilo, metoxilo, etoxilo, propoxilo, isopropoxilo, -
20 acetoxilo, propioniloxilo, butiriloxilo, e isobutiriloxilo. Los aldehídos -
de partida son conocidos. La tiosemicarbazida se hace reaccionar -
con el aldehído en presencia de un medio solvente inerte. De prefe-
rencia la relación molar de tiosemicarbazida a aldehído es por lo me-
15 nos 2:1. Los medios solventes inertes adecuados incluyen agua, dime-
25 tilformamida, etanol, y semejantes, incluyendo mezclas de los mismos

322928

11 F



-5-

1943

1 y agua acidificada con ácidos débiles, por ejemplo, ácido acético -
(preferido). La 2-oxobutiraldehído 3-sustituído bis(tiosemicarbazona)
se recupera por procedimientos convencionales, por ejemplo, se-
parando el medio solvente, lavando y secando, y recristalizando si-
5 así se desea. Las sales de metal alcalino se preparan por neutrali-
zación de 2-oxobutiraldehído 3-sustituído bis(tiosemicarbazona) con,
por ejemplo, alcóxidos de metal alcalino tales como metóxido de so-
dio, etóxido de potasio, y semejantes llevada a cabo bajo condicio-
nes anhidras en medio alcohólico, por ejemplo, metanol, etanol, y -
10 semejantes.

Los quelatos metálicos de 2-oxobutiraldehído 3-sustituído
bis(tiosemicarbazonas) se preparan disolviendo un 2-oxobutiraldehí-
do 3-sustituído bis(tiosemicarbazona) en un solvente inerte (se pre-
fiere metanol) y agregando una sal metálica soluble disuelta en un
15 solvente semejante.

De acuerdo con el proceso de la invención, los insectos -
son envenenados con 2-oxobutiraldehído 3-sustituído bis(tiosemicar-
bazonas) incluyendo las sales de metal alcalino y los quelatos metá-
licos, por medio de aplicaciones tópicas directas, ingestión, o con-
20 tacto residual. El compuesto puede utilizarse como un esterilizan-
te en su forma pura, pero a los fines prácticos se prefiere que el
proceso sea efectuado con fórmulas de una 2-oxobutiraldehído 3-sus-
tituído bis(tiosemicarbazona) de acuerdo con la invención.

Se controlan fácilmente los insectos susceptibles al en-
25 venenamiento con 2-oxobutiraldehído 3-sustituído bis(tiosemicarba-



1 zonas) por medio de pulverizaciones o espolvoreamiento de ellas di-
rectamente o por pulverizaciones o espolvoreamiento de las plantas,
objetos, u otros ambientes en los cuales ellos se alimentan, ocultan,
congregan o reproducen. Para este propósito, se contemplan como con-
juntos útiles para efectuar el proceso de la invención las mezclas -
5 acuosas, soluciones orgánicas, polvos, polvos humectables, concentra-
dos emulsificables, fórmulas granulares y otras formulas fácilmente
ingeridas por los insectos o aplicables a los mismos. Se pueden pre-
parar fácilmente mezclas acuosas y soluciones orgánicas de 2-oxobu-
butiraldehído 3-sustituídos bis(tiosemicarbazonas) mezclando el com-
10 puesto o soluciones orgánicas del compuesto con agua o disolviendo
en un solvente orgánico polar tal como metanol, etanol, dicloruro -
de etileno y semejantes.

Es generalmente preferible, particularmente en los casos
de fórmulas para pulverización, acuosas, incluir coadyuvantes tales
15 como agentes humectantes, agentes de propagación, agentes dispersan-
tes, adherentes o adhesivos, y semejantes, de acuerdo con las prácti-
cas usuales en la agricultura. Puede utilizarse cualquiera de los -
agentes convencionales humectantes y de dispersión de los tipos anió-
nico, catiónico, y noiónico que se emplean comúnmente en composi-
20 ciones para aplicación sobre las plantas. Los surfactantes que -
tienen suficiente actividad humectante y que por lo tanto son ade-
cuados para las composiciones de esta invención, incluyen alquil -
sulfatos y sulfonatos, alquil aril sulfonatos, ésteres sulfosucci-
nato, sulfatos de polioxietileno, monolaurato de polioxietilenosor

322928

-7-

11 FEB



1943

1 bitan, sulfatos alquil aril polieter, alcoholes alquil aril polieter,
sales de alquil amonio cuaternario, ésteres de ácido graso sulfata-
dos, amidas de ácido graso sulfatadas, laurato de glicerol manitan,
condensados polialquiléter de acidos grasos, sulfonatos de lignina,
5 y semejantes. Deberá entenderse por supuesto, que los compuestos -
sulfato y sulfonato sugeridos arriba deberán usarse preferentemente -
bajo la forma de sus sales solubles, por ejemplo, sales de sodio. To
ds estos surfactantes son capaces de reducir la tensión superficial -
del agua a menos de unas 40 dinas por centímetro en concentraciones
10 de aproximadamente 1% o menor.

Los adherentes o adhesivos adecuados incluyen albúmina, ca-
seinato de calcio, alquilfenoxi polioxietileno etanol (Hionic PE-50),
copolímero poliglicerol ftálico modificado de ácido graso de aceite de
coco (Triton B-1956), y semejantes.

15 Los polvos para espolvorear se preparan dispersando una -
2-oxobutiraldehido 3-sustituído bis(tiosemicarbazona) en un polvo -
inerte para espolvorear tal como pirofilita, diatomita, arcillas ta-
les como bentonita, arcilla de Georgia, arcilla Attapulcus, arcilla
Barden, harina de madera o de cáscara de nuez, y semejantes. El pol
20 vo para espolvorear se entiende debe ser un material sólido pulveri-
zado en tal forma de que tenga un tamaño de partícula promedio de me
nos de 50 micrones, ventajosamente, menos de 15 micrones. La canti-
dad de ingrediente activo 2-oxobutiraldehido 3-sustituído bis(tiose-
micarbazona) adecuado, presente en una fórmula para espolvorear, pue
25 de variar ventajosamente entre aproximadamente 0.05% hasta aproxima-



1 damente 90% en peso, preferentemente alrededor de 0.1% hasta alre--
dedor de 10%, en peso. En forma ilustrativa, se obtiene un polvo -
para espolvorear mezclando aproximadamente partes iguales del ingre-
diente activo y pirofilita, pulverizando ya sea antes o después de
5 la mezcla según se desee.

Un polvo humectable adecuado para dispersar en un vehícu-
lo acuoso, se obtiene agregando un surfactante al polvo para espol-
vorear. Los surfactantes adecuados incluyen lauril sulfato de so-
dio, lignosulfonatos de sodio y calcio, cloruro de 1-tetradecil-4-
10 metilpiridinio, Triton X-100 (isooctilfenoxi polietoxi etanol), y
Pluronic F-68 (surfactante no iónico, condensado de etilen oxido-
propilen glicol). Si se desea, el surfactante puede incorporarse
en la mezcla seca ya sea por molienda seca o por agregado del mis-
mo en solución a un solvente volátil, tal como etanol o acetona, -
15 mezclando hasta formar una pasta, secando, y moliendo. Un polvo -
humectable conteniendo aproximadamente 50% en peso del ingrediente
activo es preferible.

Para conveniencia en el manejo, las 2-oxobutiraldehído -
3-sustituído bis(tiosemicarbazonas) pueden ser formuladas con o sin
20 coadyuvantes en la forma de soluciones concentradas, en un solvente,
por ejemplo, acetato de etilo, dimetilformamida, dimetilacetamida,
dimetil sulfóxido, acetonitrilo, ciclohexanona, y solventes pola--
res similares. Tales concentrados pueden dispersarse en un volu-
men adecuado de un medio acuoso en presencia de un surfactante tal
25 como aquéllos señalados anteriormente, para dar una mezcla de cual-

322928



-9-

11F

1943

1 quier concentración deseada. El surfactante puede incluirse en una solución concentrada del ingrediente activo en un solvente para dar un concentrado emulsificable, o puede ser agregado por separado cuando se prepara la dispersión acuosa.

5 En la mayor parte, son eficaces bajas concentraciones de 2-oxobutiraldehído 3-sustituído bis(tiosemicarbazonas), y la concentración en las fórmulas para aplicación directa puede variar entre unos 50 hasta unos 10,000 p.p.m. Por ejemplo, se ha obtenido una excelente acción esterilizante en moscas domésticas, Musca domestica
10 Linnaeus, recientemente aparecidas, usando concentraciones del ingrediente activo que oscilan entre unos 100 a unos 500 p.p.m. Por ejemplo, un concentrado emulsificable conteniendo 5% (en peso) del compuesto puede mezclarse con un medio acuoso en las proporciones de dos cucharaditas (aproximadamente 10 cc.) del concentrado,
15 con un galón del medio, para dar una mezcla conteniendo 120 a 150 partes de ingrediente activo por un millón de partes de agua. De la misma manera, tres pintas de un concentrado al 5% mezclado con 100 galones de agua, proporciona aproximadamente 180 p.p.m. de ingrediente activo. De la misma manera, soluciones más concentradas
20 de ingrediente activo en un solvente, pueden incorporarse con una cantidad apropiada de un medio acuoso o vehículo con base de petróleo, por ejemplo, aceite de verano, no fitotóxico, querosen, aceite superior de 70 segundos, y vehículos semejantes, para dar una mezcla dispersable de concentración deseada.

25 Una fórmula de polvo humectable adecuado se obtiene mez--



1 clando y moliendo 327 lbs de arcilla de Georgia, 4.5 lbs. de Tri--
 ton X-100 como un agente humectante, 9 lbs. de una sal de sodio po-
 limerizada de un ácido sulfónico de cadena larga benzóide (Daxad -
 27) como un agente dispersante, y 113 lbs de un 2-oxobutiraldehido
 5 3-sustituído bis(tiosemicarbazona). La fórmula resultante tiene -
 la composición siguiente en por ciento (las partes aquí se expresan
 en peso, salvo que se especifique de otra manera):

	2-oxobutiraldehido 3-sustituído bis(tiosemicarbazona)	25%
10	Triton X-100	1%
	Daxad 27	2%
	Arcilla de Georgia	72%

Esta fórmula, cuando se dispersa en agua a razón de una libra por
 100 galones, dá una fórmula para pulverizar conteniendo aproxima-
 15 damente 0.03% (300 p.p.m.) de ingrediente activo.

Un concentrado emulsificable adecuado, se obtiene mez--
 clando los materiales siguientes:

	2-oxobutiraldehido 3-sustituído bis(tiosemicarbazona)	15 partes
20	Xileno	81.5 partes
	Monosulfonato dodecilbenceno sódico	1.75 partes
	Producto de condensación de un mol de octilfenol y aproximadamente 12 mols de óxido de etileno	1.75 partes

25 La mezcla de monosulfonato de dodecilbenceno sódico y el producto
 de condensación se agregan al xileno, y entonces se agrega 2-oxo-

322928

117



-11-

1943

1 butiraldehído 3-sustituído bis(tiosemicarbazona). Esta fórmula, cuando se dispersa en agua en la proporción de una pinta por 100 galones, dá una fórmula para pulverizar conteniendo aproximadamente 0.02% -- 200 p.p.m.) de ingrediente activo.

5 Las 2-oxobutiraldehído 3-sustituído bis(tiosemicarbazonas) también pueden formularse en proporciones relativamente diluídas en vehículo dispersable para aplicaciones en la casa. Así, los compuestos pueden formularse en polvos para espolvorear que tienen desde aproximadamente 0.01% hasta 5.0% de ingrediente activo con un polvo para
10 espolvorear como se describió aquí anteriormente, y en soluciones conteniendo desde aproximadamente 0.01% hasta aproximadamente 5.0% de ingrediente activo con querosene desodorizado para aplicaciones aerosol.

Por cierto que se tendrá en cuenta que las condiciones que se encuentran cuando se aplica el método y composiciones de esta invención en la práctica real pueden variar ampliamente. Se incluyen entre
15 las variables que se pueden encontrar el grado de infestación por insectos, el insecto en particular que debe ser combatido, las características de las plantas en particular a ser tratadas, el grado de desarrollo de las plantas, las condiciones climatológicas prevaecientes,
20 tales como temperatura, humedad relativa, lluvias, rocío, y otras.

Un método preferido para realizar la esterilidad en cuanto a reproducción, de acuerdo con la invención, emplea una nueva fórmula conteniendo un diluyente vehículo sólido o líquido para la 2-oxobutiraldehído 3-sustituído bis(tiosemicarbazona) que consiste en un ali-
25 mento o comida para insectos que estimula a los insectos a ingerir la



1 fórmula y por lo tanto el ingrediente activo. Si se desea, el ali-
mento o comida para insectos puede constituir adecuadamente toda o -
una parte sustancial del vehículo diluyente. Son vehículos diluyen-
tes sólidos adecuados, la harina de maíz granulada, harina de trigo,
5 desecho de manzana, azúcar granulada y semejantes. El jarabe de - -
maíz, miel, melaza y semejantes son vehículos líquidos adecuados. -
Ilustrativamente los vehículos diluyentes incluyen un preparado mezclando
4 partes de azúcar granulada y 1 parte de cristales de jugo de naran-
ja, y otro preparado mezclando 6 partes de leche en polvo, 6 partes
10 de azúcar y una parte de huevo en polvo.

En general, los alimentos o comidas para insectos adecuados
para vehículos diluyentes incluyen, carbohidratos, por ejemplo, azú-
cares tales como lactosa, sacarosa, fructosa, glucosa y semejantes, -
y azúcares polimerizados tales como almidones, dextrinas, pectinas y
15 semejantes y proteínas vegetales y animales o productos de degrada-
ción protéica tales como albúmina de huevo, carnes, harina de aceite
de soja, requesón, proteosas, peptonas, péptidos y semejantes.

Las fórmulas de esta invención conteniendo alimentos o co-
mida para ser ingeridos por los insectos pueden también ser o conte-
20 ner una sustancia que atraiga a los insectos como un sebo para lle-
var a los insectos hacia las fórmulas conteniendo el ingrediente ac-
tivo. Las sustancias de atracción adecuadas incluyen 6-metil-3-ci-
clohexeno-1-carboxilato de butilo secundario (para la mosca medite-
rránea de la fruta), 4(ó 5)-cloro-6-metilciclohexanocarboxilato de -
25 butilo secundario, metileugenol, 4-(p-acetoxifenil)-2-butanona, ani-

322928

-13-



1943

1 silacetona y semejantes.

Los Ejemplos siguientes son ilustrativos de los procesos y composiciones de la presente invención, pero no deben interpretarse como un límite de la misma.

5 Preparación 1 Preparación de 3-etoxi-2-oxobutiraldehido bis-(tiosemicarbazona) y su sal disódica

Parte A Preparación de 3-etoxi-2-oxobutiraldehido bis(tiosemicarbazona)

Una solución de 13.6 g (0.15 mol) de tiosemicarbazida en
10 500 ml de agua a una temperatura de aproximadamente 45° C, se mezcló con una solución acuosa preparada disolviendo 7.4 g (0.05 mol) de 3-etoxi-2-oxobutiraldehido monohidratado en 25 ml de agua. Después de revolver durante 1 hora, se comenzó a formar un precipitado gomoso. Durante la segunda hora de agitación, se empezaron a
15 formar cristales blancos. Se continuó revolviendo durante 5 horas. Los cristales se recuperaron sobre un filtro, se lavaron con agua caliente, y se secaron a 50° C bajo presión reducida. Los cristales secados se disolvieron en 400 ml de etanol hirviendo y la solución se enfrió hasta 25° C. Las agujas largas de color amarillo castaño
20 de 3-etoxi-2-oxobutiraldehido bis(tiosemicarbazona) que se separaron se recuperaron en un filtro, se lavaron con 10 ml de etanol acuoso al 50%, y se secaron a 55° C, bajo presión reducida; punto de fusión 204° a 206° C.



11 FEB

1943

1 Análisis calculado para: $C_8H_{16}N_6OS_2$:

C, 34.76; H, 5.84; S, 23.20.

Hallado: C, 35.44; H, 5.56; S, 23.49

Parte B Preparación de la sal disódica de 3-etoxi-2-oxobutiral
5 dehidro bis(tiosemicarbazona)

Una solución de 276 mg. (1 milimol) de 3-etoxi-2-oxobu--
tiraldehido bis(tiosemicarbazona) en 1.5 ml de dimetilacetamida se
mezcló con una solución de 130 mg (2.4 milimols) de metóxido de so-
dio en 5 ml de metanol absoluto. La mezcla resultante de color ana-
10 ranjado se diluyó con 100 ml de dietil éter, y se formó un precipi-
tado. El precipitado se recolectó sobre un filtro, se lavó con éter
y se secó para dar 275 mg (90% de rendimiento) de la sal disódica de
3-etoxi-2-oxobutiraldehido bis(tiosemicarbazona).

Análisis calculado para: $C_8H_{14}N_6Na_2OS_2$: Na, 14.35.

15 Hallado: Na, 13.8.

Preparación 2 Preparación de 3-metoxi-2-oxobutiraldehido bis-
(tiosemicarbazona)

Parte A

Una cantidad, 1.42 g (0.0065 mol), de complejo 3-metoxi-2-
20 oxobutiraldehido-bisulfito de sodio ($CH_3-\underset{\text{OCH}_3}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}.\text{NaHSO}_3$) se disolvió
en ácido acético acuoso diluido (25 ml de agua más 2 ml de ácido acé-
tico glacial). La solución se calentó hasta 65° C, se hizo burbujear
gas nitrógeno en la solución calentada durante 15 minutos para elimi-
nar el dióxido de azufre, y luego se agregó una solución de 1.5 g -
25 (0.0165 mol) de tiosemicarbazida en 25 ml de agua a 60° C. La mezcla

322928

-15-



1943

1 de reacción se calentó a 60° C durante 30 minutos, se dejó enfriar hasta aproximadamente 25° C, y luego se dejó en reposo durante 16 horas. El producto cristalino así obtenido se recolectó sobre un filtro, y se lavó con 20 ml de agua fría y con 20 ml de una mezcla
5 de metanol y éter (1:9). El conglomerado del filtro lavado se secó para dar 1.09 g (65% de rendimiento) de 3-metoxi-2-oxobutiraldehído bis(tiosemicarbazona). Los lavados etéreos se conservaron (Parte C).

Parte B

10 Una solución acuosa (1.37 g; 0.0058 mol) de 3-metoxi-2-oxobutiraldehído en 1.0 ml de agua (solución 58% p/v) se agregó a 20 ml de etanol acuoso al 10% y la mezcla se agregó a 25 ml. de agua conteniendo 1.1 g (0.012 mol) de tiosemicarbazida. La mezcla
15 de reacción se calentó a 60° C durante 30 minutos, y se dejó enfriar hasta aproximadamente 25° C antes de dejar en reposo durante 16 horas. Los cristales que se formaron se recolectaron sobre un filtro, se lavaron con 20 ml de agua y se lavaron con 20 ml de una mezcla de etanol y éter (1:9). Los cristales lavados se secaron para dar 0.54 g
20 (34% de rendimiento) de 3-metoxi-2-oxobutiraldehído bis(tiosemicarbazona). Los lavados etéreos se conservaron (Parte C).

Parte C

Los lavados etéreos de Partes A y B se mezclaron y evaporaron hasta sequedad. Así se obtuvieron 300 mg adicionales de 3-metoxi-2-oxobutiraldehído bis(tiosemicarbazona).

25

322928

-16-



1943

1

Parte D

Para recristalización, 0.97 g de 3-metoxi-2-oxobutiralde-
hído bis(tiosemicarbazona) de Parte A, 0.42 g de Parte B, y 0.25 g
de Parte C se disolvieron en 80 ml de metanol hirviendo; la solución
5 metanólica se filtró, y el filtrado se mezcló con 80 ml de agua. -
La solución metanólica acuosa se dejó en reposo durante 16 horas a
25° C, y luego se refrigeró (aproximadamente 5° C) durante 24 horas.
Los cristales que se formaron se recolectaron sobre un filtro, se -
lavarón con 20 ml de agua, y finalmente se lavarón con 20 ml de una
10 mezcla de etanol y éter (1:9). Los cristales se secaron a 50° C du-
rante 3 horas. Así se obtuvieron 1.17 g de 3-metoxi-2-oxobutiralde-
hído bis(tiosemicarbazona) fundiendo de 208° a 212° C.

Análisis Calculado para: $C_7H_{14}N_6OS_2$:

C, 32.05; H, 5.35; N, 32.05; S, 24.45.

15

Hallado: C, 32.78; H, 5.49; N, 31.35; S, 24.13.

Preparación 3 Preparación de 3-hidroxi-2-oxobutiraldehído bis(
(tiosemicarbazona)

20

Una solución de 4.12 g (0.04 mol) de 3-hidroxi-2-oxobutiral-
dehído en 20 ml de etanol acuoso al 50% se agregó gota a gota revol-
viendo a 130 ml de ácido acético acuoso diluído al 5% (p/v) contien-
do 7.3 g de tiosemicarbazida que fue calentada a 50° C. Se continuó
25 revolviendo y calentando a 50° C hasta que toda la solución etanóli-
ca acuosa de 3-hidroxi-2-oxobutiraldehído fue agregada. La mezcla -
de reacción se tornó de color amarillo oscuro y se empezaron a for-
mar cristales amarillos. La mezcla se dejó enfriar hasta aproximada



1 mente 25° C lentamente, mientras se revolvió, y se dejó en reposo -
durante 5 días. Se formaron cristales. Estos se recolectaron sobre
un filtro y se lavaron sucesivamente con 50 ml de agua fría, 50 ml
de etanol, y 50 ml de éter. Después de secar a aproximadamente -
5 25° C, se obtuvieron 8.0 g de 3-hidroxi-2-oxobutiraldehido bis(tio
semicarbazona) (80% de rendimiento).

Preparación 4 3-Etoxi-2-oxobutiraldehido bis(tiosemicarbazona)

La modificación siguiente de Preparación 1, Parte A propor
ciona un alto rendimiento y un producto más puro utilizando ácido-
10 acético en el medio de reacción.

A una solución filtrada, preparada disolviendo 33 g - -
(0.363 mol) de tiosemicarbazida en una mezcla de 650 ml de agua y
20 ml de ácido acético glacial, calentado a 60° C, se agregó gota
a gota en una proporción de 1 gota por segundo, revolviendo vigoroso
15 samente, una solución acuosa al 30.7% (también a 60° C) de 3-etoxi-
2-oxobutiraldehido hidratado. (La solución acuosa se preparó disol
viendo 25.8 g (0.174 mol) de 3-etoxi-2-oxobutiraldehido hidratado -
en agua). La mezcla de reacción se calentó y se revolvió durante -
30 minutos después que toda la solución de aldehido fue agregado, y
20 entonces se enfrió hasta aproximadamente 25° C. Se continuó revol
viendo durante aproximadamente 20 horas. Los cristales que se for
maron se recolectaron sobre un filtro y se lavaron sucesivamente -
con 250 ml de agua, 250 ml de etanol, y 250 ml de éter. Después de
secar los cristales lavados al aire, se obtuvieron 82 g de 3-etoxi-
25 2-oxobutiraldehido bis(tiosemicarbazona) (85% de rendimiento).

322928

-18-

11



1943

1 Preparación 5 3-propoxi-2-oxobutiraldehido bis(tiosemicarbazona)

Una solución de 5.76 g (0.04 mol) de 3-propoxi-2-oxobutiraldehido en 20 ml de etanol acuoso al 50% (v/v) se agregó gota a gota revolviendo a una solución de 7.3 g (0.08 mol) de tiosemicarbazida en 130 ml de agua calentado a 50° C y conteniendo 5% (en volumen) de ácido acético. La mezcla de reacción se enfrió lentamente hasta aproximadamente 25° C mientras se continuaba revolviendo. Los cristales de 3-propoxi-2-oxobutiraldehido bis(tiosemicarbazona) que se formaron se recolectaron sobre un filtro, se lavaron sucesivamente con 50 ml de agua fría, 50 ml de etanol, y 50 ml de éter dietílico y se secaron.

5 Preparación 6

10 Siguiendo el procedimiento de Preparación 5, pero sustituyendo el 3-propoxi-2-oxobutiraldehido por 5.76 g de 3-isopropoxi-2-oxobutiraldehido, se preparó 3-isopropoxi-2-oxobutiraldehido bis(tiosemicarbazona).

15 Preparación 7

20 Siguiendo el procedimiento de Preparación 1, Parte B, pero sustituyendo 3-etoxi-2-oxobutiraldehido bis(tiosemicarbazona) por 3-hidroxi-2-oxobutiraldehido bis(tiosemicarbazona), 3-metoxi-2-oxobutiraldehido bis(tiosemicarbazona), 3-propoxi-2-oxobutiraldehido bis(tiosemicarbazona), y 3-isopropoxi-2-oxobutiraldehido bis(tiosemicarbazona), se prepararon las sales disódicas de 3-hidroxi-2-oxobutiraldehido bis(tiosemicarbazona), 3-metoxi-2-oxobutiraldehido bis(tiosemicarbazona), 3-propoxi-2-oxobutiraldehido bis(tiosemicarbazona), y 3-isopropoxi-2-oxobutiraldehido bis(tiosemicarbazona).

322928

-19-



1943

1 bazona, y 3-isopropoxi-2-oxobutiraldehido bis(tiosemicarbazona), respectivamente.

Las sales dipotáiscas correspondientes se preparan sustituyendo el metóxido de sodio por metóxido de potasio.

5 Preparación 8 3-acetoxi-2-oxobutiraldehido bis(tiosemicarbazona)

Una solución de 14.7 g (0.16 mol) de tiosemicarbazida en una mezcla de 245 ml de agua y 25 ml de ácido acético, y una solución de 9.2 g (0.064 mol) de 3-acetoxi-2-oxobutiraldehido en 50 ml de agua caliente se mezcló en un frasco de un litro equipado con un agitador, un termómetro y un condensador a reflujo. La mezcla de reacción se calentó a 55° C durante 8 horas, (comenzaron a formarse cristales después de aproximadamente 1 hora), se enfrió en un baño de hielo, y se filtró. El conglomerado del filtro se lavó con 200 ml de agua fría, se secó y se disolvió en 1.5 litro de metanol. La solución metanólica se calentó hasta ebullición y se agregaron 1.5 litros de agua caliente. La solución se concentró hasta un volumen de aproximadamente 1 litro por evaporación, y se enfrió para cristalización. Los cristales que se formaron se recolectaron sobre un filtro y se secaron bajo presión reducida a 100° C para dar 11.2 g de 3-acetoxi-2-oxobutiraldehido bis(tiosemicarbazona) que tiene un punto de fusión de 210.3° a 212.1° C.

Análisis calculado para: $C_8H_{14}N_2O_2S_2$:

C, 33.09; H, 4.86; N, 28.95; S, 22.09.

Hallado: C, 33.34; H, 4.85; N, 28.18; S, 22.17.

25



1 Siguiendo el mismo procedimiento pero substituyendo 3-aceto
xi-2-oxobutiraldehido, por 3-propionoxi-2-oxobutiraldehido, 3-butiril
oxi-2-oxobutiraldehido, y 3-isobutiriloxi-2-oxobutiraldehido, se pre
pararon 3-propionoxi-2-oxobutiraldehido-, 3-butiriloxi-2-oxobutiral-
5 dehido-, y 3-isobutiriloxi-2-oxobutiraldehido bis(tiosemicarbazonas,
respectivamente.

Preparación 9 3-etoxi-2-oxobutiraldehido bis(4-metil-3-semicarba
zona)

Una cantidad de 42 g (0.4 mol) de 4-metiltiosemicarbazida
10 se disolvió en 1500 ml de agua calentando en un baño de vapor. La
solución se enfrió hasta aproximadamente 25° C y se mezcló con una
solución de 50.6 g (0.2 mol) de 3-etoxi-2-oxobutiraldehido disuelto
en agua (aproximadamente una solución a 58.5%). La mezcla de reac-
ción se mantuvo a aproximadamente 25° C durante 40 horas (se empezó
15 a formar un precipitado casi inmediatamente). Se disgregó un congl
omerado del producto precipitado en el fondo del recipiente de reac-
ción y la mezcla de reacción se filtró. El conglomerado del filtro
se secó para dar 39.7 g de un sólido amarillo. El filtrado se aci-
dificó con 50 ml de ácido acético glacial, y se dejó en reposo du--
20 rante 48 horas a aproximadamente 25° C. Después de filtrar y secar
el conglomerado del filtro, se obtuvieron 2.9 g de sólido amarillo.
Los 39.7 g y 2.9 g de sólido se mezclaron y el total de 42.6 g se
dividió en mitades. Cada porción de 21.3 g se disolvió en 1 litro
de metanol absoluto por calentamiento hasta ebullición en un baño -
25 de vapor. La solución metanólica caliente se filtró, y el filtrado

322928

-21-



1 se recalentó hasta ebullición. Se agregó 1 litro de agua y la solu-
ción metanólica acuosa se calentó y luego se dejó en reposo hasta -
aproximadamente 25° C. La cristalización comenzó en aproximadamente
1/2 hora. La solución de cristalización se mantuvo en aproximadamente
5 25° C durante unas 16 horas, se enfrió a 4° C durante 6 horas y se -
filtró. Los cristales de cada porción se mezclaron, se lavaron con
3 porciones de 250 ml de agua, y se secaron. Así se obtuvieron 30 g
de 3-etoxi-2-oxobutiraldehido bis(4-metil-3-tiosemicarbazona) como -
cristales finos amarillo claro que tiene un punto de fusión de 197°
10 a 199.6° C.

Análisis calculado para: $C_{10}H_{19}ON_6S_2$:

C, 39.6; H, 6.3; N, 27.7; S, 21.1.

Hallado: C, 39.6; H, 6.4; N, 27.6; S, 21.2.

Siguiendo el mismo procedimiento pero sustituyendo 3-eto-
15 xi-2-oxobutiraldehido, por 3-hidroxi-2-oxobutiraldehido, 3-metoxi--
2-oxobutiraldehido, 3-propoxi-2-oxobutiraldehido, 3-isopropoxi-2- -
oxobutiraldehido, 3-acetoxi-2-butiraldehido, 3-propionoxi-2-oxobu--
tiraldehido, 3-butiloxi-2-oxobutiraldehido, y 3-isobutiloxi-2--
oxobutiraldehido, se prepararon 3-hidroxi-2-oxobutiraldehido bis(4-
20 metil-3-tiosemicarbazona), 3-metoxi-, 3-propoxi-, 3-isopropoxi- - -
3-acetoxi-, 3-propionoxi-, 3-butiloxi-, y 3-isobutiloxi-2-oxoby
tiraldehido bis(4-metil-3-tiosemicarbazona), respectivamente.

Preparación 10

Siguiendo el procedimiento de Preparación 1, Parte B pero
25 sustituyendo 3-etoxi-2-oxobutiraldehido bis(tiosemicarbazona) por -



1943

1 3-propionoxi-2-oxobutiraldehido bis(tiosemicarbazona), 3-butililoxi-
2-oxobutiraldehido bis(tiosemicarbazona), y 3-isobutililoxi-2-oxobu-
tiraldehido bis(tiosemicarbazona, se preparó la correspondiente sal
disódica de cada uno de los 3-alcanoiiloxi-2-oxobutiraldehido bis(tio
5 semicarbazona) nombrados.

Preparación 11 Zinc quelato de 3-etoxi-2-oxobutiraldehido bis(tio
semicarbazona)

A una solución de 4.4 g (0.016 mol) de 3-etoxi-2-oxobuti-
raldehido bis(tiosemicarbazona) en 90 ml de metanol hirviendo se - -
10 agregó una solución de 3.5 g (0.016 mol) de acetato de zinc dihidra-
tado en 40 ml de metanol caliente. Se formó inmediatamente un color
anaranjado. Después de separar la mayor parte del metanol por evapo-
ración a 45° C, se agregaron 200 ml de éter. Se formó un sólido que
se separó del éter, se lavó con otros 40 ml de éter y se secó. Así
15 se obtuvieron 3.87 g de zinc quelato de 3-etoxi-2-oxobutiraldehido -
bis(tiosemicarbazona).

La porción inicial de 200 ml de éter y los 40 ml de éter -
de lavado, se mezclaron y se concentraron por evaporación. El con--
centrado se lavó con éter y se secó como se describe anteriormente.
20 En esta forma se obtuvieron otros 2.16 g de zinc quelato.

El espectro ultravioleta de ambas recolecciones fue simi-
lar. El rendimiento total fue, por lo tanto, 6.03 g (94% de rendi-
miento). El análisis elemental indicó que el quelato estaba en for-
ma de un monoacetato.

25

322928

-23-



11

1943

1 Análisis calculado para: $C_{10}H_{17}N_6O_3S_2Zn$ (PM 398.5)

C, 30.1; H, 4.3; N, 21.1; S, 16.1; Zn, 16.4.

Hallado: C, 30.0; H, 5.0; N, 20.4; S, 15.5; Zn, 17.7.

De la misma manera se preparan los correspondientes zinc
5 quelatos de 3-metoxi-2-oxobutiraldehido bis(tiosemicarbazona), 3-hi-
droxi-2-oxobutiraldehido bis(tiosemicarbazona), 3-propoxi-2-oxobu-
tiraldehido bis(tiosemicarbazona), 3-isopropoxi-2-oxobutiraldehido
bis(tiosemicarbazona), 3-acetoxi-2-oxobutiraldehido bis(tiosemicar-
bazona), 3-propionoxi-2-oxobutiraldehido bis(tiosemicarbazona), - -
10 3-butiriloxi-2-oxobutiraldehido bis(tiosemicarbazona), 3-isobutiril-
oxi-2-oxobutiraldehido bis(tiosemicarbazona), 3-etoxi-2-oxobutiral-
dehido bis(4-metil-3-tiosemicarbazona), 3-hidroxi-2-oxobutiraldehi-
do bis(4-metil-3-tiosemicarbazona), y 3-acetoxi-2-oxobutiraldehido
bis(4-metil-3-tiosemicarbazona), sustituyendo 3-etoxi-2-oxobutiral-
15 dehido bis(tiosemicarbazona) por cantidades equimolares de cada com-
puesto nombrado.

Preparación 12 Quelato cúprico de 3-etoxi-2-oxobutiraldehido -
bis(tiosemicarbazona)

Una suspensión compuesta de 4.4 g (0.016 mol) de 3-etoxi-
20 2-oxobutiraldehido bis(tiosemicarbazona) en 100 ml de etanol acuoso
al 95% se mezcló con una suspensión compuesta de 3.2 g (0.016 mol)
de acetato cúprico monohidratado en 100 ml de etanol acuoso al 95%.
Resultó una suspensión negra. La suspensión se calentó hasta ebu-
llición, y el material insoluble se separó por centrifugación y de-
25 cantación. Al sólido se agregó un adicional de 100 ml de etanol -

322928

-24-



1943

1 acuoso al 95% y después de calentar hasta temperatura de ebullición se descartó una pequeña cantidad del material insoluble. Las dos soluciones se mezclaron y se dejaron en reposo hasta aproximadamente 25° C durante 24 horas. Un precipitado pardo oscuro que se formó se recolectó sobre un filtro, se lavó con etanol frío, se lavó con éter, se secó bajo presión reducida, y finalmente se secó a 66° C durante 5 minutos. Así se obtuvieron 3.47 g de quelato cúprico de 3-etoxi-2-oxobutiraldehído bis(tiosemicarbazona).

El filtrado original etanólico acuoso al 95% y el etanol y éter de lavados se mezclaron y evaporaron hasta sequedad. El residuo se secó a 66° C durante 6 horas para dar 1.73 g de producto. El rendimiento total fue 5.2 g (96%).

Análisis calculado para: $C_8H_{14}CuN_6OS_2$ (PM 337.7)

C, 28.4; H, 4.1; Cu, 18.8; N, 24.9; S, 19.0.

15 Hallado: C, 28.8; H, 4.4; Cu, 19.0; N, 23.7; S, 19.5.

De la misma manera se preparan los correspondientes quelatos cúpricos sustituyendo con cantidades equimolares de 3-metoxi-2-oxobutiraldehído bis(tiosemicarbazona), 3-hidroxi-2-oxobutiraldehído bis(tiosemicarbazona), 3-propoxi-2-oxobutiraldehído bis(tiosemicarbazona), 3-isopropoxi-2-oxobutiraldehído bis(tiosemicarbazona), 3-acetoxi-2-oxobutiraldehído bis(tiosemicarbazona), 3-propionoxi-2-oxobutiraldehído bis(tiosemicarbazona), 3-butiriloxi-2-oxobutiraldehído bis(tiosemicarbazona), 3-isobutiriloxi-2-oxobutiraldehído bis(tiosemicarbazona), 3-etoxi-2-oxobutiraldehído bis(4-metil-3-tiosemicarbazona), 3-hidroxi-2-oxobutiraldehído bis(4-metil-3-tiosemicar

322928

-25-



1943

1 bazona), y 3-acetoxi-2-oxobutiraldehido bis(4-metil-3-tiosemicarba-
zona), respectivamente, en lugar de 3-etoxi-2-oxobutiraldehido bis--
(tiosemicarbazona).

Preparación 13 Quelato cuproso de 3-etoxi-2-oxobutiraldehido -
5 bis(tiosemicarbazona)

Una solución compuesta de 1.1 g (0.004 mol) de 3-etoxi-2-
oxobutiraldehido bis(tiosemicarbazona) en 40 ml de metanol hirvien-
do se mezcló con una solución compuesta de 0.8 g (0.008 mol) de clo-
ruro cuproso en 40 ml de etanol acuoso al 50% acidificado con exac-
10 tamente suficiente cantidad de ácido clorhídrico agregado gota a -
gota para producir solución. La mezcla de reacción se calentó has-
ta aproximadamente 80° a 90° C en un baño de vapor durante 5 a 10 -
minutos, se enfrió hasta aproximadamente 25° C, y se refrigeró a -
5° C durante 2 horas. Los cristales así formados se recolectaron -
15 por centrifugación y el medio solvente se decantó. Después de lava-
dos los cristales con 20 ml cada uno de agua, etanol, y éter, y se-
cado se obtuvieron 1.56 g del quelato cuproso de 3-etoxi-2-oxobuti-
raldehido bis(tiosemicarbazona) como cristales pardo claro.

De manera similar se preparan los correspondientes quela-
20 tos cuprosos por sustitución de 3-etoxi-2-oxobutiraldehido bis(tio-
semicarbazona), por cantidades equimolares de 3-metoxi-2-oxobutiral-
dehido bis(tiosemicarbazona), 3-hidroxi-2-oxobutiraldehido bis(tio-
semicarbazona), 3-propoxi-2-oxobutiraldehido bis(tiosemicarbazona),
3-isopropoxi-2-oxobutiraldehido bis(tiosemicarbazona), 3-acetoxi-2-
25 oxobutiraldehido bis(tiosemicarbazona), 3-propionoxi-2-oxobutiralde

322928

-26-



1943

1 hido bis(tiosemicarbazona), 3-butiriloxi-2-oxobutiraldehido bis(tio
semicarbazona), 3-isobutiriloxi-2-oxobutiraldehido bis(tiosemicarba
zona), 3-etoxi-2-oxobutiraldehido bis(4-metil-3-tiosemicarbazona),
3-hidroxi-2-oxobutiraldehido bis(4-metil-3-tiosemicarbazona, y 3-
5 acetoxi-2-oxobutiraldehido bis(4-metil-3-tiosemicarbazona; respecti
vamente.

Preparación 14 Niquel quelato de 3-etoxi-2-oxobutiraldehido bis
(tiosemicarbazona)

Una solución compuesta de 0.58 g (0.002 mol) de nitrato -
10 de níquel hexahidratado $[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ en 25 ml de etanol acuoso -
al 95%, caliente, se mezcló con una solución compuesta de 0.56 mg -
de 3-etoxi-2-oxobutiraldehido bis(tiosemicarbazona) en 25 ml de eta
nol acuoso al 95% hirviendo. Se obtuvo una solución negro verdosa.
La solución se vertió en un embudo separador conteniendo 50 ml de
15 éter y 100 ml de agua. La fase etérea se hizo verde oscura y se se
paró. La fase acuosa se extrajo luego con dos porciones de 50 ml -
de éter; y los extractos etéreos se mezclaron y se lavaron con agua,
y se secaron sobre sulfato de sodio anhidro. Después de evaporar -
el éter, se obtuvieron 620 mg (93% de rendimiento) del níquel que
20 lato de 3-etoxi-2-oxobutiraldehido bis(tiosemicarbazona) como cris
tales oscuros casi negros.

Análisis calculado para: $C_8H_{14}N_6NiOS_2$ (PM 332.8)

C, 28.8; H, 4.2; N, 25.2; Ni, 17.6; S, 19.3.

Hallado: C, 29.6; H, 4.4; N, 24.6; Ni, 17.3; S, 18.5.

25 De la misma manera se preparan los correspondientes níquel

322928



-27-

1943

1 quelatos por sustitución del 3-etoxi-2-oxobutiraldehido bis(tiosemi
carbazona), por cantidades equimolares de 3-metoxi-2-oxobutiraldehi
do bis(tiosemicarbazona), 3-hidroxi-2-oxobutiraldehido bis(tiosemi-
carbazona), 3-propoxi-2-oxobutiraldehido bis(tiosemicarbazona), - -
5 3-isopropoxi-2-oxobutiraldehido bis(tiosemicarbazona), 3-acetoxi-2-
oxobutiraldehido bis(tiosemicarbazona), 3-propionoxi-2-oxobutiralde
hido bis(tiosemicarbazona), 3-butiloxi-2-oxobutiraldehido bis(tio
semicarbazona), 3-isobutiloxi-2-oxobutiraldehido bis(tiosemicarba
zona), 3-etoxi-2-oxobutiraldehido bis(4-metil-3-tiosemicarbazona), -
10 3-hidroxi-2-oxobutiraldehido bis(4-metil-3-tiosemicarbazona), y 3--
acetoxi-2-oxobutiraldehido bis(4-metil-3-tiosemicarbazona), respec-
tivamente.

Ejemplo 1

Se colocaron en cuatro jaulas proporcionando cada una un
15 total de 512 pulgadas cúbicas de espacio libre, huevos en incubación
de la mosca mexicana de la fruta, Anastrepha ludens Loew, en canti-
dades sustancialmente iguales. Las jaulas llenas se mantuvieron en
una habitación con renovación de aire a unos 25° C. Cuando los hue
vos comenzaron a hacer eclosión, se proporcionó una dieta sintética
20 a las larvas recientemente emergidas. La dieta básica consistente
de 4 partes de azúcar granulada y 1 parte de cristales de jugo de -
naranja se dió a las larvas de una de las jaulas mantenidas como -
controles normales. Las larvas de las otras tres se alimentaron con
concentraciones de 0.01 por ciento, 0.05 por ciento, y 0.1 por cien-
to de 3-etoxi-2-oxobutiraldehido bis(tiosemicarbazona), respectiva--
25



1 mente, en la dieta básica. La alimentación se continuó durante un -
intervalo de 20 días consecutivos. A las moscas hembras se las privó
de los huevos a los 13 y 20 días de edad y los huevos se incubaron
notando su propiedad de desarrollo. Se pudo observar más evaluación
5 luación de los efectos de 3-etoxi-2-oxobutiraldehido bis(tiosemicarbazona)
observando la producción de huevos de adultos. La producción de huevos
de estas hembras fue normal.

Las moscas hembras alimentadas con dietas conteniendo 0.05 por ciento
y 0.1 por ciento de 3-etoxi-2-oxobutiraldehido bis(tiosemicarbazona)
10 no produjeron huevos fértiles. En la concentración de 0.01 por ciento
la fertilidad era de aproximadamente 1.3 por ciento.

Ejemplo 2

Moscas adultas del gusano espiral, Cochliomyia hominivorax Coquerel,
fueron alimentadas, comenzando no después de las 24 horas de su nacimiento,
15 con un jarabe azucarado recientemente preparado conteniendo 1 por ciento
de 3-metoxi-2-oxobutiraldehido bis(tiosemicarbazona) durante 5 días.
En el octavo día, se permitió que las hembras depositaran sus huevos,
y los huevos se incubaron para determinación del porcentaje de fertilidad.
Las moscas hembras así tratadas no fueron productoras de huevos muy
20 prolíficas y solamente el 2 por ciento (expresado como porcentaje de control
de moscas hembras que ponen huevos) fueron activas. Ninguno de los pocos
huevos depositados, desarrolló.

Ejemplo 3

25 Dos poblaciones de aproximadamente 300 a 500 moscas domésticas

322928

-29-



1 ticas, Musca domestica Linnaeus, se trataron y observaron de la ma-
nera siguiente: Una población fue alimentada con dieta seca com---
puesta de 6 partes de leche en polvo, 6 partes de azúcar, y 1 parte
de huevo en polvo. Se suministró también agua en un recipiente se-
5 parado a voluntad. La otra población fue alimentada con 0.1 por -
ciento de 3-etoxi-2-oxobutiraldehído bis(tiosemicarbazona) en la -
misma dieta básica con agua a voluntad. Después que las moscas hem
bras de ambas poblaciones hubieron depositado sus huevos (7 a 9 - -
días después que comenzó la prueba), se incubó 0.06 g de huevos de
10 cada población para su desarrollo. Los huevos de la población nor
mal no tratada se desarrollaron sustancialmente en un 100 por ciento,
mientras que los de la población tratada con 3-etoxi-2-oxobutiralde
hído bis(tiosemicarbazona) desarrollaron solamente 1 por ciento.

Ejemplo 4

15 En un ensayo sobre el terreno, se mezcló perfectamente -
10 kg de un vehículo diluyente constituido por 6 partes de leche en
polvo, 6 partes de jarabe de maíz, y 1 parte de huevo en polvo y -
agua con 10 g de zinc quelato de 3-etoxi-2-oxobutiraldehído bis(tio
semicarbazona) y se extendieron porciones del mismo sobre bandejas
20 planas colocadas en diversos lugares, en un gran establo de vaque--
ría y granero, relativamente aislado. Dentro de los 3 meses, la po
blación de moscas domésticas y moscas de los animales declinó hasta
el punto de que muy pocas se vieron en las instalaciones.

Ejemplo 5

25 Un lote de terreno de 4' x 6' de plantas de habas de 28 -



días de edad fué pulverizado perfectamente con una pulverización de polvo humectable conteniendo 1 por ciento de sal disódica de 3-etoxi-2-oxobutiraldehído bis(tiosemicarbazona). Luego que las hojas se secaron, se liberaron de ácaros arcniformes adultos de la fresa, Tetranychus atlanticus, sobre las hojas en cantidad suficiente para infestar las plantas. Las plantas se inspeccionaron cuidadosamente todos los días en cuanto a huevos, ácaros jóvenes y adultos. Después de 5 a 7 días, se encontraron pocos ácaros jóvenes, teniendo varias plantas huevos depositados sobre las hojas sacadas para observación que no desarrollaron, y la población de ácaros adultos fué decreciendo. Al cabo de 3 semanas el lote estuvo libre de los ácaros arcniformes.

N O T A.-

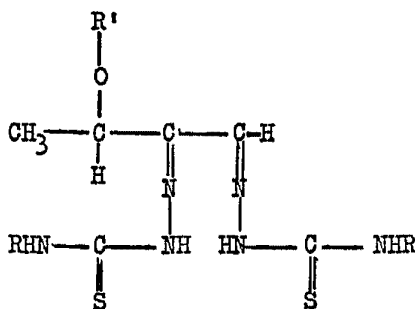
15

La presente patente de invención, comprende las siguientes reivindicaciones:

20

1.- Procedimiento para la preparación de composiciones exterminadoras de insectos, caracterizado porque se parte de 3-sustituida-2-oxo-butiraldehído bis(tiosemicarbazona) de la fórmula:

25



en que R está seleccionado del grupo consistente en hidrógeno y metilo y R' está seleccionado del grupo consistente en hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo, acetilo, propionilo, butirilo e isobutirilo; las sales



hacer que los insectos se hagan estériles reproductivamente.

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por que la 3-sustituida-2-oxobutiraldehído bis(tiosemicarbazona) es 3-etoxi-2-oxobutiraldehído bis(tiosemicarbazona).

5 9.- Procedimiento según la reivindicación 7 y 8, caracterizado porque el diluyente portador comprende un nutrimento para insectos.

10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que el nutrimento para insectos comprende leche en polvo, azúcar y huevo en polvo.

10 11.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque en el compuesto se formula un producto que atrae los insectos.

12.- Procedimiento para la preparación de composiciones exterminadoras de insectos.

15 Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, la cual consta de treinta y dos hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 11^o febrero 1966.

CARLOS ROEB