



337469

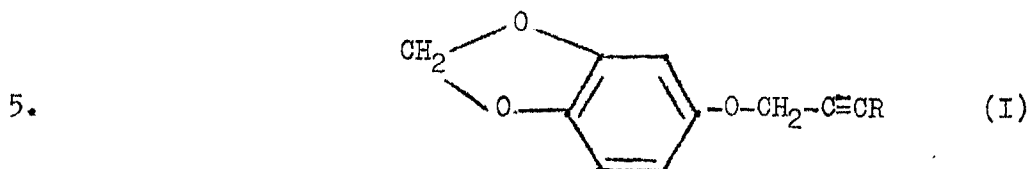
P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE ÉTERES PROPINI-  
LICOS", a favor de la firma F. HOFFMANN-LA ROCHE & CIE. S.A.  
entidad suiza, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos éteres propini-  
licos de la fórmula general



10. en la que R representa hidrógeno, yodo, bromo  
o cloro,  
y a procedimientos para su preparación.

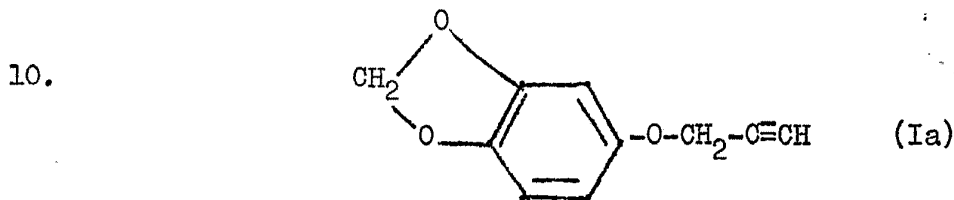
337469



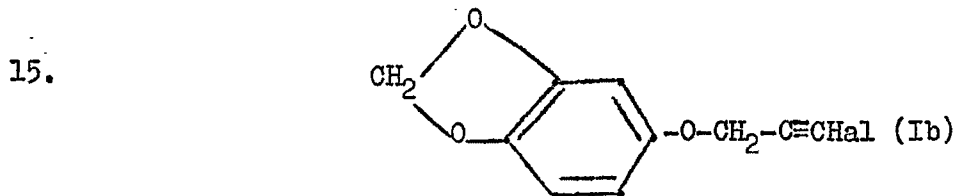
Los compuestos de la fórmula I anterior pueden prepararse haciendo reaccionar 3,4-metilendioxfenol con una propina de la fórmula general



5. en la que Y es halógeno (de preferencia, bromo) y R tiene el significado expuesto antes, y, si se desea, halogenando el compuesto obtenido, de la fórmula general



para formar un compuesto de la fórmula general.



la propinilación del 3,4-metilendioxfenol se efectua convenientemente por reacción con un compuesto de la

337469



- fórmula II en el que R sea bromo, es decir, con 3-bromopropina o con 3-bromo-1-yodopropina. La reacción se efectúa apropiadamente en presencia de un aceptor de ácido. En calidad de aceptor de ácido, puede emplearse cualquier base adecuada,
5. por ejemplo un hidróxido, carbonato o bicarbonato de metal alcalino. La reacción se efectúa de conveniencia en un disolvente inerte, preferentemente un disolvente polar (por ejemplo, cetonas, como la acetona). La temperatura de reacción no es crítica, pero se prefiere actuar a temperatura elevada,
  10. a ser posible a la temperatura de reflujo de la mezcla reaccional.

- La halogenación del éter propinílico de la fórmula Ia para formar el éter yodo-, bromo- o cloro-propinílico de la fórmula Ib puede realizarse con facilidad utilizando
15. los procedimientos usuales para halogenar los compuestos acetilénicos, por ejemplo, por tratamiento con yodo en presencia de una base fuerte (por ejemplo, hidróxido sódico), actuando de preferencia a temperatura entre 0° aproximadamente y 30°C aproximadamente.

20. Los nuevos productos finales de este invento, conforme se ha indicado antes, son útiles como ingrediente activo en nuevas composiciones insecticidas.

- Dichas nuevas composiciones constan en esencia de un c
25. banato insecticida y un éter metilendioxipropinílico de la fórmula I anterior. Como porción de carbamato de la composi-



337469

ción de este invento pueden utilizarse cualquiera de los carbamatos insectividas conocidos. La expresión "carbamato insecticida" es un término bien conocido por los expertos del ramo de los insecticidas y abarca una variedad de carbamatos carbocíclicos y heterocíclicos de los que los siguientes, dados a título de ejemplos, resultan particularmente aptos para las nuevas composiciones de este invento: 1-naftil-N-metilcarbamato, 4-(N,N-dimetilamino)-3,5-xilil-N-metilcarbamato y 1-isopropil-3-metilpirazolil-5-dimetilcarbamato.

10. Se ha descubierto que los carbamatos insecticidas, y en particular los carbamatos insecticidas reseñados antes, en combinación con un éter 3,4-metilendioxifenil-2-propinílico de la fórmula I, y en especial con el compuesto éter 3,4-metilendioxifenil-2-propinílico, proporcionan un insecticida de 15. actividad muy reforzada; dicha combinación reporta una mejora tanto cualitativa como cuantitativa superior al efecto aditivo de los ingredientes.

Las proporciones exactas de los dos componentes de las nuevas composiciones sinérgicas, como fórmula 20. ción insecticida, varía según el tipo de aplicación a que se destine el insecticida, los métodos de aplicación, la naturaleza de los insectos que han de combatirse y otros factores que intervienen en el campo de los insecticidas. La relación de los ingredientes, o sea de carbamato a éter propinílico, puede variar entre amplios límites. Las consideraciones 25. prácticas, sin embargo, limitan la cantidad que ha de usarse

337469



- del éter propinílico a unas 0,5 a 5 partes en peso, aproximadamente, por parte de carbamato presente en la composición. La concentración total de los ingredientes combinados, en una composición insecticida final, varía según la forma de aplicación y el tipo de uso. Las composiciones de este invento pueden formularse, por ejemplo, en forma de concentrados o de gránulos o, con vehículos, en forma de nebulizaciones, aerosoles o polvos. Para algunos fines, se prefiere que los vehículos incluyan emulsiones, soluciones o disolventes orgánicos, así como agentes auxiliares de suspensión y de humectación. Pueden emplearse también vehículos sólidos, con unclusión de la creta, el talco, la bentonita, el caolín, la tierra de diatomáceas, la sílice, la tierra de batán, la cal, el yeso, la harina y polvos similares. Las composiciones pueden contener también otros aditivos, tales como agentes emulgentes, agentes humectantes, agentes enmascaradores, etc., o bien pueden combinarse con otros insecticidas conocidos, como las piretrinas, etc. En general, las técnicas utilizadas en la formulación de las composiciones insecticidas de 1-naftil-N-metilcarbamato que se describen en "Farm Chemicals", volumen 128, pág. 52 y siguientes, pueden emplearse también para formular las combinaciones insecticidas.

- Las composiciones pueden ser concentrados aptos para almacenamiento o transporte que contengan, por ejemplo, de un 40 a un 80% en peso de la nueva combinación sinérgica. Tales concentrados pueden diluirse con el mismo



337469

- vehículo o con un vehículo distinto hasta una concentración apta para la aplicación. En particular, las concentraciones de un 2 a un 20% en peso de la materia activa respecto al peso total de la composición se aplican satisfactoriamente, aunque
5. pueden emplearse concentraciones más altas o más bajas según el modo como se utilicen. Estas combinaciones sinérgicas son eficaces para destruir los insectos por cualquiera de las técnicas usuales, tales como contacto, ingestión, etc. Se las puede aplicar como una composición única o, en alternativa,
10. pueden aplicarse en serie los componentes individuales, p el orden de sucesión que se quiera, en intervalos de tiempo has unas 8 horas o más.

- En la forma en que se apliquen, las concentraciones de los ingredientes activos y de los vehículos se ajustan de modo que los insectos volátiles estén expuestos a cantidades
15. letales de las nebulizaciones o los aerosoles en el espacio y que los insectos restantes, masticadores y saltadores estén expuestos a superficies que hayan sido revestidas de cantidades letales de la composición en forma de polvo o de nebulización.
20. Las nuevas composiciones son activas contra una amplia variedad de insectos. Son activas, por ejemplo, contra los dípteros tales como la mosca doméstica, la mosca de la fruta, los mosquitos, los tábanos, etc.; lepidópteros tales como las orugas de la col, los áfidos de agalla del abeto, las
25. ocnérias, los gusanos de las espigas de los cereales, la *Leucania unipuncta* y la *Clisiocampa sylvatica*, etc.; y coleóp-



# 337469

teros como los gorgojos de la alfalfa, los escarabajos de las flores, etc.

## EJEMPLO 1

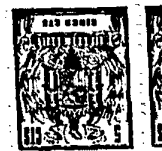
### 5. Preparación de éter 3,4-metilendioxifenil-2-propinílico

En un matraz de fondo redondo y con tres tubuladuras, de 500 cc de capacidad y provisto de agitador y condensador de reflujo, se depositaron 50 g (0,36 moles) de 3,4-metilendioxifenol (sesamol), 46,4 g (0,39 moles) de 3-bromopropina, 10. 55 g (0,39 moles) de carbonato potásico y 350 cc de acetona. Después de someter la mezcla reaccional a reflujo y agitación durante 8 horas, se separó por filtración la materia sólida y se evaporó el filtrado a 60°, bajo presión reducida. Destilando el residuo bajo presión de 0,05 mm a 88°, se obtuvo éter 15. 3,4-metilendioxifenil-2-propinílico.

## EJEMPLO 2

### Preparación de éter 3,4-metilendioxifenil-3-yodo-2-propinílico

En un matraz de fondo redondo y con tres tubuladuras, de 250 cc de capacidad y provisto de agitador, embudo de 20. goteo y termómetro, se cargaron 8,0 g (0,04 moles) de éter 3,4-metilendioxi-2-propinílico y 50 cc de metanol. A la so-



- 8 -

337469

- lución, energicamente agitada, se añadieron al mismo tiempo 11,2 g (0,044 moles) de yodo, en pequeñas porciones, y 35 cc de una solución acuosa al 10% de hidróxido sódico (0,088 moles), a gotas, en un periodo de 15 minutos y mientras se mantenía la
5. temperatura de la reacción entre 20 y 25° por medio de un baño de agua y hielo. Después de agitar durante una hora más a la temperatura ambiente, se diluyó la mezcla reaccional con 100 cc de agua y se la templó con un baño de agua y hielo. Los cristales que se formaron se separaron por filtración y se secaron
  10. en una estufa de vacío, a 60°, lo que dió éter 3,4-metilendioxi-fenil-3-yodo-2-propinílico, de punto de fusión 71-73°.

- . -



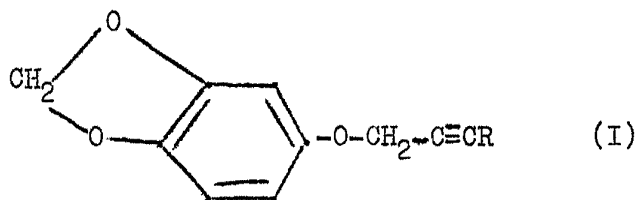
# 337469

## REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente estadounidense serial nº 531.371 del 3 de Marzo de 1966.

1. Un procedimiento para la preparación de éteres propinílicos de la fórmula general

10.



15.

en la que R representa hidrógeno, yodo, bromo o cloro,

caracterizado porque, consiste en hacer reaccionar 3,4-



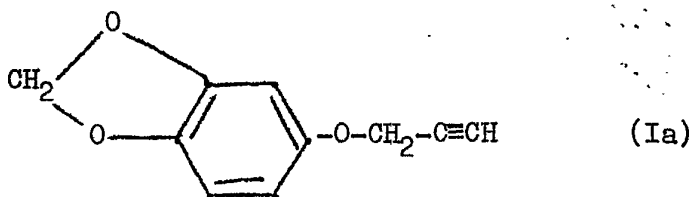
337469

-metilendioxiifenol con una propina de la fórmula general

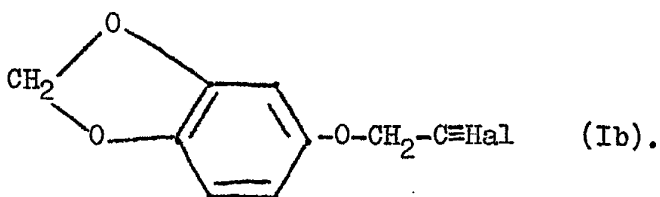


en la que Y es halógeno y R tiene el significado expuesto antes,

5. y, si se desea, halogenar el compuesto obtenido de la fórmula general



para formar un compuesto de la fórmula general



2. Un procedimiento según se define en la reivindicación 1, en la que R es yodo

337469

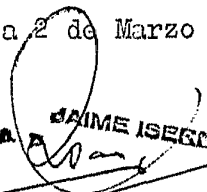


3. Un procedimiento para la preparación de éteres propinílicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de once hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 2 de Marzo de 1967

p.a.

  
Firmado: JOSE RODRIGUEZ