

PATENTE DE INVENCION

Ref: FMC No. 4166/I

ADIN 9/36 // COF 9/40

343929



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para preparar un compuesto
insecticida sinérgico".

Solicitante: FMC CORPORATION, entidad norteamericana, residente en
633 Third Avenue, New York, New York, EE. UU. de
América.

5. Esta invención se relaciona con un procedi-
miento para preparar nuevas composiciones para el
control de insectos y ácaros y en particular con
aquellas composiciones pesticidas que contienen pi-
retrinas, aletrina o relacionados ciclopropanocar-

- - - 2 -
343929



boxilatos insecticidas, en combinación con ciertos mono(alquil ó alquenil)mono- ω -alquinil aril- y aralquilfosfonatos como sinérgicos para actividad insecticida.

5. Entre los insecticidas más ampliamente usados actualmente, figuran las piretrinas, el principio activo de las flores de piretro (*Chrysanthemum cinerariaefolium*), que poseen un alto grado de actividad insecticida y una baja toxicidad para los mamíferos.
10. El costo relativamente elevado y el incierto suministro de piretrinas han estimulado los intentos de preparación de insecticidas sintéticos que conserven las ventajosas propiedades de las piretrinas. Desde hace mucho tiempo se sabe que los productos sintéticos que
15. poseen una semejanza estructural básica con las piretrinas, en el sentido de que son 2,2-dimetil-3-(2-metilpropenil)ciclopropanocarboxilatos (que se conocen también como crisantemumatos, con cuyo nombre se hará referencia al mismo aquí), exhiben actividad insecticida en un grado notable.
- 20.

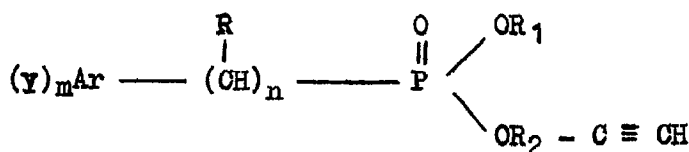
- El amplio mercado de que actualmente disfrutan las piretrinas y los insecticidas sintéticos, relacionados, se debe principalmente al descubrimiento de ciertos aditivos que acentúan la actividad de estos
25. insecticidas. Estos aditivos, comúnmente denominados sinérgicos, son agentes que pueden o no exhibir por sí mismos actividad insecticida, pero que al combinarse con piretrinas o compuestos relacionados producen nuevos insecticidas, dotados de una eficacia notablemente superior a la suma de las eficacias de los com-
- 30.

343929



- ponentes usados separadamente. Se ha dedicado gran tiempo y esfuerzos a la búsqueda de sinérgicos eficaces. Uno de los más eficaz y ámpliamente usados de los sinérgicos para piretrinas, es el compuesto bu tóxico de piperonilo, que se describe en combinación sinérgica con piretrinas en la patente estadounidense número 2.550.737, de Wachs. Desgraciadamente, se ha comprobado que muchos compuestos que son excelentes sinérgicos para las piretrinas no son tan eficaces cuando se usan con aletrina u otros ciclopropanocarboxilatos sintéticos.
- 5.
- 10.

- Se ha descubierto ahora que compuestos químicos de la clase de ciertos mono(alquil ó alquenil)mono- ω -alquil aril- y aralquilfosfonatos son eficaces sinérgicos para la actividad insecticida de ciclopropanocarboxilatos, tales como los crisantemumatos. Estos fosfonatos sinérgicos tienen la fórmula estructural:
- 15.

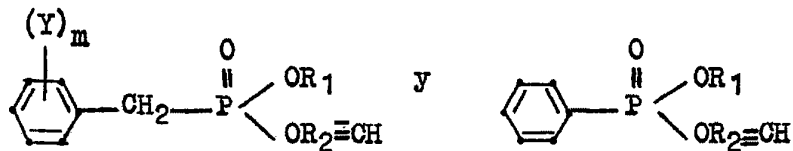


- en la que R₁ es un grupo alquilo, alquenilo o alcoxialquilo de uno a veinte átomos de carbono aproximadamente, en cadenas rectas o ramificadas; R₂ es un grupo alquilenos de 1 a 6 átomos de carbono, en cadena
- 20.



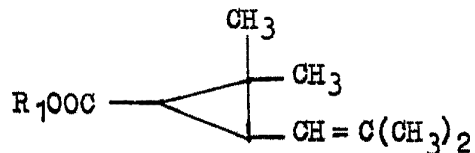
5. recta o ramificada; R es hidrógeno o metilo; n es un número entero de 0 a 3 inclusive; Ar es un radical aromático, tal como fenilo, piridilo, tienilo, pirri-
 lo, furanilo, isotiazilo y los correspondientes deri-
 vados benzo; Y es halógeno; m es un número entero de
 0 a 2 inclusive. Cuando n es 2 ó 3, los grupos R pue-
 den ser iguales o diferentes. Análogamente, cuando m
 es 2, los grupos Y pueden ser iguales o diferentes.

10. Particularmente preferidos son los compuestos representados por las siguientes fórmulas:



en las que R₁ es un grupo alquilo o alquenilo de 1 a 6 átomos de carbono aproximadamente; R₂ es un grupo alquileno de 1 a 4 átomos de carbono; Y es cloro o flúor; y m es un número entero de 0 a 2 inclusive.

15. De los ciclopropanocarboxilatos naturales y sintéticos, los miembros mejor conocidos, preferidos para su uso aquí, debido a su actividad insecticida general y disponibilidad, son los crisantemumatos, que tienen la estructura general:





343929

- en la que el radical R₁ puede ser cualquiera del gran número de radicales que han resultado formar crisantemumatos insecticidas. Por ejemplo, esta clase de ésteres incluye las piretrinas, aletrina (crisantemumatos de 3-alil-2-metil-4-oxo-2-ciclopentenilo) e insecticidas relacionados descritos por Schechter y La Forge en la patente estadounidense nº 2.661.374; la cicletrina (crisantemumato de 3-(ciclopentenil)-2-metil-4-oxo-2-ciclopentenilo), como describen Gusst y Stansbury en la
5. la patente estadounidense nº 2.891.888; la furetrina (crisantemumato de 3-furfuril-2-metil-4-oxo-2-ciclopentenilo), como se describe en la patente británica nº 678.309, de la National Distillers Products; la bartrina (crisantemumato de 6-cloropiperonilo) y su análogo bromado, como describen Barthel y colaboradores en la patente estadounidense nº 2.886.485; la dimetrina (crisantemumato de 2,4-dimetilbencilo) y el isómero 3,4-dimetilo, como describen Barthel en la patente estadounidense nº 2.857.309; compuestos de la clase de
10. crisantemumatos de (ciclohexano-1,2-dicarboximido)-metilo, como se describe en la patente belga nº 646.399 y los crisantemumatos de ciclohexadieno-1,2-dicarboximido, como se describe en la patente belga nº 651.737, ambas de la Sumitomo Chemical Company, Ltd.; y compuestos
15. relacionados, tales como crisantemumatos de ftalimidoalquilo y ftalimidoalquilo sustituidos, como se describe en la patente belga nº 635.902 de Sumitomo.
20. Otros crisantemumatos insecticidas forman también combinaciones sinérgicas con los fosfonatos de esta
25. invención.
- 30.

343929



AGC. WUPR

La preparación de los fosfonatos de esta invención, así como sus propiedades insecticidas sinérgicas, se ilustran en los siguientes ejemplos, que no pretenden ser limitativos de la variedad de procedimientos que son aplicables a la síntesis de mono (alquil ó alquenil)-mono-W-alquinil-fosfonatos o de las muchas combinaciones insecticidas en las que aquéllos son eficaces. En tales ejemplos, todas las temperaturas son en grados centígrados.

5.

10.

-Ejemplo 1-

Preparación de 2-propinil fenilfosfonato propílico.

15.

20.

25.

El fenilfosfinato propílico usado en la preparación de este sinérgico se preparó por el método de Kosolapoff, J.A.C.S. 72, 4292 (1950). Se añadió a gotas, con agitación y enfriamiento, 126,1 g de dicloruro fenilfosfonónico a 127 g de alcohol propílico, durante un período de 30 minutos. La mezcla resultante se dejó calentar a temperatura ambiente. Después de agitar a temperatura ambiente durante 2 horas, la mezcla de reacción fue calentada a 40-50° y agitada durante una hora. Se separó el exceso de alcohol propílico bajo presión reducida (baño de agua caliente) y el aceite residual fue destilado en vacío. La fracción mayor, fenilfosfinato propílico, hirvió a 103° a 3 mm Hg, n_D^{25} 1,5140. La producción total fue de 88 g de aceite incoloro, claro, identificado por análisis espectral infrarrojo.

30.

Se añadió a gotas una solución de 10,8 g de fenilfosfinato propílico en 50 ml de benceno, a una solución enfriada y agitada de 3,7 g de 2-propin-1-ol,

-343929-8



- 12,8 g de bromotriclorometano y 7,1 g de trietilamina en 100 ml de benceno. Durante esta adición, la temperatura se mantuvo por debajo de 35°. Al completarse la adición, la mezcla de reacción fue calentada a temperatura ambiente y se continuó la agitación durante 15 horas. Se separó bromuro trietilamónico precipitado mediante filtración y el filtrado se lavó sucesivamente con ácido clorhídrico diluido, hidróxido sódico diluido y agua. La capa orgánica lavada fue secada sobre sulfato magnésico y después de la separación del agente secante, se liberó de disolvente bajo presión reducida, quedando 13,1 g de aceite amarillo claro. El producto fue destilado (difusión) con una temperatura de baño de 109 a 118° a 0,1 μ Hg, dando 10,4 g de 2-propinil-fenil-fosfonato propílico como aceite claro incoloro.
15. Análisis: calculado para $C_{12}H_{15}O_3P$: C, 60,50; H, 6,35; P, 13,00; observado: C, 60,52; H, 6,53; P, 13,15.

20. -Ejemplo 2-

Actividad sinérgica del 2-propinil fenilfosfonato propílico.

- La actividad insecticida sinérgica del compuesto del epígrafe en combinación con aletrina, piretrinas y crisantemumato (1-ciclohexeno-1,2-dicarboximido)metílico, se determina mediante el siguiente procedimiento: Se disolvieron el compuesto de ensayo y el crisantemumato en 70 partes en volumen de acetona, que se completó luego hasta 100 partes en volumen mediante adición de agua. Se colocó un grupo de 30 a 40 moscas
- 25.
- 30.



- 8 -
343929

domésticas (*Musca domestica* L.), inmovilizadas bajo dióxido de carbono, sobre un papel filtrante húmedo en un embudo Buchner fijado a una fuente de vacío. Se vertieron 25 ml de solución de ensayo sobre las moscas inmovilizadas, siendo suficiente este volumen para que todas ellas quedasen completamente sumergidas. Luego se aplicó vacío para retirar la solución de ensayo y las moscas fueron transferidas a jaulas de retención, forradas de papel absorbente. Al cabo de 24 horas se efectuaron cálculos sobre mortalidad. Los resultados se muestran en la tabla 1. En ésta y en subsiguientes tablas, las cantidades de los ingredientes de ensayo se expresan en términos de concentración en mg por 100 ml de solución de ensayo.

- T a b l a 1 -

Composiciones de 2-propinil-fenilfosfonato propílico y crisantemumatos

Crisantemumato	mg	Sinergético, mg	Mortalidad de moscas domésticas
Aletrina	10	50	100 %
	ninguno	50	0
	10	ninguno	8 %
Piretrinas	10	50	100 %
	ninguno	50	0
	10	ninguno	3 %
Crisantemumato (1-ciclohexeno-1,2-dicarboximido)metílico	10	50	100 %
	ninguno	50	0
	10	ninguno	12 %

La tabla 1 demuestra que el 2-propinil fenilfosfonato propílico, por sí mismo inactivo a la dosis

- 343929



usada, es un efectivo sinérgico para una variedad de crisantemumatos.

-Ejemplo 3-

- Se demostró adicionalmente la actividad sinérgica del 2-propinil fenilfosfonato propílico con una variedad de crisantemumatos contra moscas domésticas, usando el siguiente procedimiento de ensayo: Se aplicó aproximadamente un microlitro de una solución que contenía la indicada cantidad de los materiales de ensayo en 100 ml de acetona, tópicamente, a cada una de 35 a 45 moscas domésticas de 3 a 4 días de edad en una a cuatro réplicas. Al cabo de 24 horas, se determinó la mortalidad mediante cómputo físico de las moscas muertas y vivas y se calculó el porcentaje de exterminio. Los resultados se muestran en la tabla 2.

-T a b l a 2-

Composiciones de 2-propinil fenilfosfonato propílico y crisantemumatos

Crisantemumato,	mg	Sinérgico, mg	Mortalidad de moscas domésticas
Aletrina	14,4	72	71 %
	ninguno	72	4 %
	14,4	ninguno	10 %
Piretrinas	14,4	72	84 %
	ninguno	72	4 %
	14,4	ninguno	8 %
Crisantemumato (1-ciclohexeno-1,2-dicarboximido) metílico	14,4	72	100 %
	ninguno	72	4 %
	14,4	ninguno	7 %

343929

-Ejemplo 4-

Preparación de 3-butinil-2-tienilfosfonato n-butílico

5. Siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1, se reaccionaron 4,0 g de 3-butin-1-ol con 10,3 g de 2-tienilfosfinato n-butílico. El producto, 3-butinil-2-tienilfosfonato n-butílico, fué destilado en un aparato de difusión de trayectoria corta a 0,5 μ Hg, con una temperatura de recipiente de 128-140°; n_D^{25} 1,5069.

10. Análisis:
 calculado para $C_{12}H_{17}O_3P$: C, 52,93; H, 6,29; P, 11,37;
 observado: C, 53,22; H, 6,46; P, 11,48.

-Ejemplo 5-

Preparación de 3-butinil fenilfosfonato n-octadecílico

15. Siguiendo el procedimiento del ejemplo 1, se reaccionaron 12,6 g de fenilfosfinato 3-butinílico con 17,4 g de n-octadecanol. El producto, 3-butinil fenilfosfonato n-octadecílico, recristalizado en hexano, era un sólido céreo, parcialmente fundido a temperatura ambiente.

20.

Análisis:
 calculado para $C_{28}H_{47}O_3P$: C, 72,69; H, 10,24; P, 6,69;
 observado: C, 72,74; H, 10,33; P, 6,58.

-Ejemplos 6 a 27-

25. Siguiendo los procedimientos generales anteriormente ejemplificados, se sintetizó fácilmente un gran número de compuestos de esta clase. En la tabla 3 se ilustra adicionalmente la actividad sinérgica de fosfonatos típicos de esta invención, en combinación con crisantemumatos típicos y útiles. Estos resultados se

30.



obtuvieron siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 2.

-T a b l a 3-

Composiciones insecticidas sinérgicas

<u>Crisantemumato,</u>	<u>mg</u>	<u>Fosfonato</u>	<u>mg</u>	<u>Mortalidad de moscas domésticas</u>
Crisantemumato (1-ciclohexeno-1,2-dicarboximido) metílico	10 ninguno 10	2-propinil-fenil-fosfonato metílico	50 50 ninguno	100 % 0 11 %
Piretrinas	10 ninguno 10	3-butinil-fenil-fosfonato metílico	50 50 ninguno	100 % 20 % 3 %
Aletrina	10 ninguno 10	3-butinil-fenilfosfonato etílico	50 50 ninguno	100 % 36 % 8 %
Aletrina	10 ninguno 10	4-pentinil-fenil-fosfonato etílico	50 50 ninguno	79 % 0 8 %
Piretrinas	10 ninguno 10	3-butinil-bencil-fosfonato etílico	50 50 ninguno	100 % 7 % 3 %
Piretrinas	10 ninguno 10	4-pentinil-bencil-fosfonato etílico	50 50 ninguno	100 % 38 % 3 %
Aletrina	10 ninguno 10	3-butinil-4-fluorobencilfosfonato etílico	50 50 ninguno	100 % 8 % 8 %
Crisantemumato (1-ciclohexeno-1,2-dicarboximido)-metílico	10 ninguno 10	3-butinil-fenil-fosfonato n-propílico	50 50 ninguno	100 % 12 % 12 %
Piretrinas	10 ninguno 10	4-pentinil-fenil-fosfonato n-propílico	50 50 ninguno	100 % 3 % 3 %
Aletrina	10 ninguno 10	2-propinil-fenil-fosfonato i-propílico	50 50 ninguno	100 % 0 33 %

343929



Continuación tabla 3

<u>Crisantemumato,</u>	<u>mg</u>	<u>Fosfonato</u>	<u>mg</u>	<u>Mortalidad de mos</u> <u>cas domésticas</u>
Crisantemumato (1-ci clohexeno-1,2-di car- boximido)-metílico	10 ninguno 10	2-propinil-fe- nilfosfonato 2-propenílico	50 50 ninguno	100 % 3 % 11 %
Piretrinas	10 ninguno 10	3-butinil-fe- nilfosfonato 2-propenílico	50 50 ninguno	95 % 0 7 %
Crisantemumato (1-ci clohexeno-1,2-di car- boximido)-metílico	10 ninguno 10	3-butinil-2- tienilfosfona to n-butílico	50 50 ninguno	100 % 26 % 24 %
Crisantemumato (1-ci clohexeno-1,2-di car- boximido)-metílico	10 ninguno 10	2-propinil-fe nilfosfonato n-pentílico	50 50 ninguno	100 % 19 % 28 %
Aletrina	10 ninguno 10	3-butinil-fe- nilfosfonato n-pentílico	50 50 ninguno	100 % 0 39 %
Crisantemumato (1-ci clohexeno-1,2-di car- boximido)-metílico	10 ninguno 10	4-pentinil-fe nilfosfonato n-pentílico	50 50 ninguno	100 % 0 28 %
Aletrina	10 ninguno 10	3-butinil-fe- nilfosfonato n-dodecílico	50 50 ninguno	84 % 3 % 33 %
Aletrina	10 ninguno 10	3-butinil-fe- nilfosfonato n-octadecílico	50 50 ninguno	93 % 10 % 19 %

-Ejemplo 28-

La actividad sinérgica de los fosfonatos de esta invención con crisantemumatos, dentro de una amplia variedad de relaciones entre crisantemumato y

5. sinérgico, se demostró mediante una serie de ensayos



343929

realizados por el método descrito en el ejemplo 2. En la tabla 4 se muestran los resultados de dos diferentes combinaciones de crisantemumato-sinergético.

Tabla 4

Composiciones con diferentes relaciones entre crisantemumato y sinergético

Crisantemumato (A), mg.	Sinergético (B), mg.	Relación A:B	Mortalidad de moscas domésticas	
			Composición I	Composición II
5	ninguno	-	9 %	13 %
5	10	1:2	83 %	61 %
5	25	1:5	100 %	78 %
5	50	1:10	100 %	97 %
5	100	1:20	100 %	100 %
5	250	1:50	100 %	100 %
ninguno	100	-	8 %	23 %
ninguno	250	-	3 %	41 %

Composición I: crisantemumato - crisantemumato (1-ciclohexeno-1,2-dicarbóximido)metílico.

sinergético - 2-propinil-fenilfosfonato propílico.

Composición II: crisantemumato- aletrina

sinergético - 3-butinil-fenilfosfonato butílico.

5. Los resultados de la tabla 4 ilustran la marcada interacción sinérgica observada dentro de una amplia variedad de relaciones.

-Ejemplo 29-

10. La eficacia de las composiciones sinérgicas de esta invención se muestran marcadamente en formulaciones de aerosoles, como se ilustra en el siguiente

343929

te ejemplo: se prepararon formulaciones de aerosoles que contenían un crisantemumato insecticida típico, tanto con sinérgico como sin él, en este ejemplo el 3-butinil-fenilfosfonato butílico, como sigue:

	<u>Con sinérgico</u>	<u>Sin sinérgico</u>
Crisantemumato (1-ciclohexeno-1,2-dicarbóximido)metílico (90 % activo)	0,140 g	0,140 g
3-butinil-fenilfosfonato butílico	0,625 g	ninguno
Nafta aromático pesado	6,00 g	6,00 g
Queroseno purificado	3,24 g	3,86 g
Tricloromonofluormetano	20,00 g	20,00 g
Diclorodifluormetano	20,00 g	20,00 g

5. Se introdujo un grupo de 200 a 300 moscas domésticas en una cámara de ensayo de 6 m³, preparada de acuerdo con las especificaciones de la Chemical Specialties Manufacturers Association (Soap and Chemical Specialties, 1961 Blue Book, p. 244). Se introdujeron en la cámara cantidades medidas de las formulaciones de aerosoles. Los resultados, mostrados en la tabla 5, son los promedios de nueve réplicas para la composición que contiene el sinérgico y de dos réplicas para la composición que contiene solamente el crisantemumato.
- 10.
- 15.



T a b l a 5

343929

Formulaciones de aerosoles

<u>Composición</u>	<u>Dosis media (g/1000 m3)</u>	<u>Debilitamiento orgánico, 15 minutos</u>	<u>Mortalidad, 24 horas</u>
Con sinérgico	112	84 %	71 %
Sin sinérgico	104	85 %	14 %

Es de particular interés destacar que el 3-butinil-fenilfosfonato butílico acentuó en un grado notable el porcentaje de exterminio obtenido con este crisantemumato, que por sí mismo mostró un excelente debilitamiento orgánico de las moscas domésticas, pero una eficacia permanente muy pobre.

Además de los fosfonatos específicos aquí ejemplificados, un comportamiento sinérgico similar caracteriza a los otros miembros de la clase descrita, incluyendo los siguientes, pero sin limitarse a ellos:

- 5-hexinil(4-clorobencil)fosfonato 1-etilbutílico; 4-pentinil-fenilfosfonotionato metílico; 7-octinil-bencilfosfonato 2-etoxietílico; 1-metil-2-propinil-bencil-fosfonotionato metílico; 3-butinil(4-bromobencil)fosfonato i-propílico; 1,1-dimetil-3-butinil-bencilfosfonato 2-pentenílico; 3-butinil-(1-fenilpropil)fosfonato 2,4-dimetilpentílico; 2-etil-3-butinil-(2-fenilpropil)fosfonato 2-propenílico; 3-butinil(4-yodobencil)fosfonato 2-metilbutílico; 3-metil-4-pentinil(2,3-diclorobencil)fosfonato metílico; 1-metil-3-butinil(



- 16 -
343929

5. (2-piridil)metilfosfonato 2-propenilico; 1-etil-2-propinil-fenilfosfonato 2-metoxipropilico; 1-etil-3-butilnil-bencilfosfonotionato metilico; (2-metil-3-butilnil)-(3-fluorobencil)fosfonato n-propilico; 3-butilnil(2-piridil)fosfonato i-amilico; 2-propinil-fenilfosfonotionato 2-metoxietilico; 1-etil-2-propinil(4-clorobencil)fosfonato n-hexilico; y similares.

10. Los nuevos sinérgicos de esta invención pueden prepararse mediante adaptación de los procedimientos sintéticos anteriormente ilustrados, es decir a partir de adecuados fosfinatos, así como por otros procedimientos conocidos. Estos procedimientos están bien descritos en la literatura química, por ejemplo por Kosalopoff, J.A.C.S., 72, 4292 (1950); Hudson y colaboradores, J. Chem. Soc., 1859 (1960); Harman y colaboradores, patente estadounidense nº 2.659.714; Bentov y colaboradores, J. Chem. Soc., 4750 (1964) y Cherbuliez y colaboradores, Helv. Chim. Acta, 46, 2464 (1963).

20. Los nuevos sinérgicos aquí descritos poseen un grado de eficacia no compartido por ciertos compuestos estrechamente relacionados. La naturaleza y situación del enlace insaturado se ha observado que ejerce un marcado efecto sobre la eficacia sinérgica de esta clase de compuestos. Por ejemplo, la reducción del enlace acetilénico a un enlace olefínico o saturado disminuye la actividad sinérgica. El desplazamiento del enlace acetilénico desde la posición terminal disminuye también la actividad.

30. Las composiciones sinérgicas de esta invención



343929

- pueden emplearse para controlar una serie de plagas de cosechas y plagas de moscas domésticas. Estas composiciones no se aplican ordinariamente con plena concentración, sino que generalmente son incorporadas con los coadyuvantes y vehículos normalmente empleados para facilitar la dispersión de ingredientes activos para aplicaciones insecticidas, reconociéndose el hecho aceptado de que la formulación y el modo de aplicación puede afectar a la actividad de un material. Se
5. obtienen resultados sorprendentes cuando se aplican estas composiciones como pulverizados espaciales y pulverizados aerosoles, por ejemplo, o son formuladas en cualquiera de los tipos diluidos y extendidos de formulaciones usadas en la práctica insecticida, incluyendo
10. polvos, polvos humectables, concentrados emulsionables, soluciones, granulaciones, cebos y similares, para aplicación a follaje, dentro de áreas cerradas, a superficies y donde quiera que se desee un control de insectos.
15. Estas composiciones sinérgicas pueden prepararse en concentrados líquidos mediante solución o emulsionado en adecuados líquidos, y en concentrados sólidos mediante mezclado de los componentes activos con talco, arcillas y otros vehículos sólidos usados en el
20. arte de los insecticidas. Tales concentrados contienen normalmente del 5 al 80 % aproximadamente de la composición tóxica, siendo el resto un material inerte que incluye agentes dispersantes, agentes emulsionadores y agentes humectantes. Para su aplicación práctica,
25. los concentrados son normalmente diluidos con agua u
- 30.

18
343929



- otro líquido para pulverizados líquidos, con propulsores licuados para aerosoles o con vehículos sólido adicional para su aplicación como polvo o formulación granular. Ordinariamente se preparan los cebos mezclando tales concentrados con un adecuado alimento para insectos, tal como mezclas de harina de maíz y azúcar, pudiendo encontrarse presente también señuelos para los insectos. La concentración de los ingredientes activos en las formulaciones diluidas, como generalmente se aplican para el control de insectos, es normalmente del orden del 0,001 al 5 % aproximadamente. Muchas variaciones de composiciones pulverizables y espolvoreables son bien conocidas en el arte, como asimismo las técnicas para formular y aplicar estas composiciones.
- 5.
- 10.
- 15.

- Empleando las composiciones pesticidas sinérgicas aquí descritas, se obtiene un acentuado control de las plagas de las cosechas y de moscas domésticas, incluyendo insectos y acáridos contra los cuales los ciclopropanocarboxilatos son por sí mismos efectivos, pero a superiores concentraciones. Aquéllos incluyen plagas voladoras y terrestres, de los órdenes Coleoptera (escarabajos), Hemiptera (chinches), Homoptera (áfidos), Diptera (moscas), Orthoptera (cucarachas), Acarina (ácaros y garrapatas) y Lepidoptera (mariposas y polillas), incluyendo sus larvas. Debido a la baja toxicidad de estas composiciones hacia los mamíferos, son composiciones preferidas para su uso en el control de plagas en un ambiente habitado por el hombre y animales, incluyendo el control
- 20.
- 25.
- 30.

3439298



8 AGO

de moscas, mosquitos, hormigas, cucarachas, polillas, garrapatas, etc., así como en usos tales como protección de empaquetados, alimentos y granos, así como en usos en jardines, animales íntimamente domésticos y ganado.

5.

Las cantidades relativas de sinérgico y crisantemumato empleadas no son típicas, en el sentido de que una cantidad relativamente menor, por ejemplo menos de una parte de sinérgico por cada parte de crisantemumato, es eficaz para comunicar un efecto be

10.

neficioso a la combinación. Por consideraciones prácticas, es preferible usar mayores cantidades de sinérgico, por ejemplo de dos a cincuenta partes de sinérgico por cada parte de ciclopropanocarboxilato. Pueden emplearse proporciones mayores aún de sinérgico,

15.

sin ningún inconveniente, tanto si se han conseguido las proporciones sinérgicas óptimas, como si no se han logrado. Es evidente que deberán emplearse cantidades efectivas de sinérgico en las composiciones,

20.

que los componentes deberán encontrarse en proporciones sinérgicas y que deberán aplicarse cantidades efectivas de las composiciones para controlar las particulares plagas de insectos en el ambiente infestado.

- N O T A -

25.

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 co-

30.



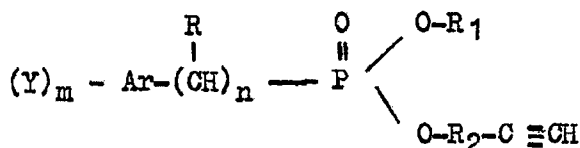
8 AGO. 1967

343929

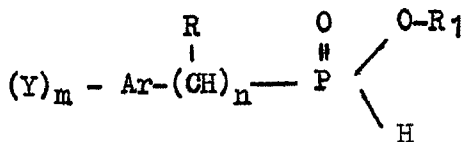
responde a unas solicitudes de patentes, presentadas en Norteamérica, con las siguientes fechas y números: 22 de junio de 1966, No. 559.422; 21 de marzo de 1967, No. 624.689 y, el 12 de abril de 1967, No. 630.204;

- 5. 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 PARA PREPARAR UN COMPUESTO INSECTICIDA SINERGETICO"; caracterizándose por lo siguiente:

1a.- "Procedimiento para preparar un compuesto insecticida sinérgico", de fórmula general



- 15. en la que R₁ es alquilo, alquénilo o alcoxialquilo de 1 a 20 átomos de carbono; R₂ es alquilenilo de 1 a 6 átomos de carbono; R es hidrógeno o metilo; n es un número entero de 0 a 3 inclusive; Ar es un radical aromático; Y es un halógeno y m es un número entero de 0 a 2 inclusive, caracterizado porque se hace reaccionar un fosfinato de hidrógeno de fórmula



343929²¹



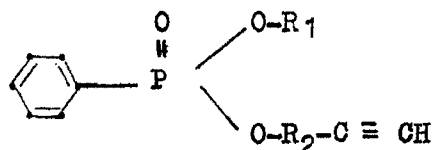
en la que R₁, R, Ar, Y, n y m son como anteriormente se definen, con un alquino de fórmula



en la que R₂ es como anteriormente se define, en presencia de bromuro triclorometílico o tetracloruro de carbono y una base fuerte.

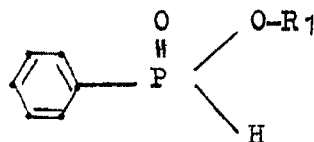
5.

2a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque para preparar un compuesto sinérgico de fórmula general:



en la que R₁ es alquilo o alqueno de 1 a 6 átomos de carbono y R₂ es alqueno de 1 a 4 átomos de carbono, el citado alquino se hace reaccionar con un fosfinato de hidrógeno de fórmula

10.



en la que R₁ es como anteriormente se define.

8 AGO 1967

343929

3a.- "Procedimiento para preparar un compuesto insecticida sinérgico", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5. Esta Memoria consta de 22 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

8 AGO. 1967

FMC CORPORATION

J. GOMEZ Y MODESTO
p. p. Firmado: GARCIA BRAVO

