

10 NOV 1951

PATENTE DE INVENCION

FIG Nº 4167. II

346980

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para combatir plagas de insectos y acáridos"

Solicitante: ELC CORPORATION,

entidad norteamericana, residente en
633 Third Avenue, New York, New York,
EE. UU. de A.

Esta invención se relaciona con un procedimiento para combatir plagas de insectos y acáridos, mediante aplicación a ellos de composiciones pesticidas que contienen piretrinas, aletrina o compuestos relacionados ciclopropanocarboxilatos, de efectos insecticidas.

5.



ticidas, en combinación con ciertos mono-*W*-alquil-
aralquil-fenil fosfinatos, como sinérgicos de efecto
insecticida.

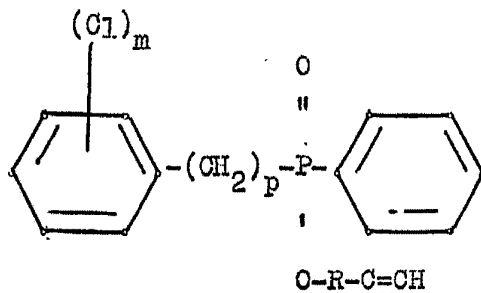
- Entre los insecticidas más ampliamente usa-
5. dos actualmente, figuran las piretrinas, el princi-
pio activo de flores de piretro (*Chrysanthemum cine-
rariacfolium*), que poseen un elevado grado de activi-
dad insecticida y una baja toxicidad para los mamife-
ros. El costo relativamente alto y el incierto sumi-
nistro de piretrinas han estimulado los intentos de
10. preparación de insecticidas sintéticos que retienen
las ventajosas propiedades de las piretrinas. Durante
mucho tiempo se ha sabido que los productos sintéti-
cos que poseen una semejanza estructural básica con
15. las piretrinas, en el sentido de que son 2,2-dimetil-
3-(2-metilpropenil)ciclopropanocarboxilatos (que se
conoce también por ésteres del ácido crisantémico,
por cuyo nombre se hará referencia al mismo en la pre-
sente memoria) exhiben una actividad insecticida en
20. grado notable.

- El amplio mercado de que disfrutaban actual-
mente las piretrinas y compuestos relacionados inse-
cticidas sintéticos se debe principalmente al descubri-
miento de ciertos aditivos que acentúan la actividad
25. de estos insecticidas. Estos aditivos, comúnmente de-
nominados sinérgicos, son agentes que pueden exhibir
o no por sí mismos una actividad insecticida, pero que
al combinarse con piretrinas o compuestos relacionados
producen nuevas composiciones insecticidas, dotadas
30. de una eficacia notablemente superior a la suma de las

10

- correspondientes a los componentes cuando se usan separadamente. Se ha dedicado una gran cantidad de tiempo y esfuerzo a la búsqueda de sinérgicos eficaces. Uno de los sinérgicos para piretrinas más efectivos y más ampliamente usados, es el butóxido de piperonilo, que se describe, en combinación sinérgica con piretrinas, en la patente estadounidense nº 2.550.737, de Nachs. Desgraciadamente, se ha observado que muchos compuestos que son excelentes sinérgicos para piretrinas, no son tan eficaces cuando se usan con aletrina u otros ciclopropanocarboxilatos sintéticos.
- 5.
- 10.

- Se ha descubierto ahora que los compuestos químicos de la clase de ciertos mono-*u*-alquilfenil fosfinatos son sinérgicos eficaces para la actividad insecticida de ciclopropanocarboxilatos, tales como los crisantemumatos. Estos fosfinatos sinérgicos tienen la fórmula estructural
- 15.

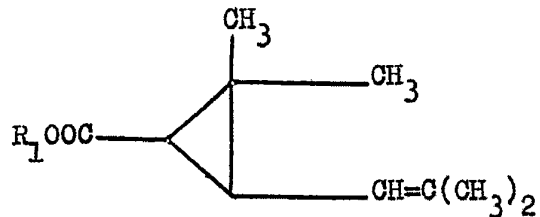


- en la que R es un grupo alquileo de 1 a 2 átomos de carbono, de cadena recta o ramificada, y m y p son, cada una de ellas, un número entero de 0 a 1.
- 20.

De los ciclopropanocarboxilatos naturales y sintéticos los miembros mejor conocidos, preferidos para su uso en nuestra invención, debido a su activi-



dad insecticida general y disponibilidad, son los crisantemumatos, que tienen la estructura general



5. en la que el radical R_1 puede ser cualquiera del número muy grande de radicales que han resultado formar crisantemumatos insecticidas. Por ejemplo, esta clase de ésteres incluye las piretrinas, aletrina (crisantemumato de 3-alil-2-metil-4-oxo-2-ciclopentenilo) e insecticidas relacionados, como describen Schechter y La Forge en la patente estadounidense nº 2.661.374;
10. la cicletina (crisantemumato de 3-(2-ciclopentenil)-2-metil-4-oxo-2-ciclopentenilo), como describen Guest y Stansbury en la patente estadounidense nº 2.891.888;
15. 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 se describe en la patente estadounidense nº 2.886.485, de Barthel y colaboradores; la dimetrina (crisantemumato de 2,4-dimetilbencilo) y el isómero 3,4-dimetilo, como describe Barthel en la patente estadounidense nº 2.857.309; compuestos de las clases de los crisantemumatos de (ciclohexeno-1,2-dicarboximido)metilo, como se describe en la patente belga nº 646.399 y los crisantemumatos de ciclohexa-
- 20.



- dieno-1,2-dicarboximido, como se describe en la patente belga nº 651.737, ambas de la Sumitomo Chemical Company, Ltd.; y compuestos relacionados, tales como crisantemumatos de ftalimido-alquilo y ftalimido-alquilo sustituidos, como se describe en la patente belga nº 635.902 de Sumitomo. Otros crisantemumatos insecticidas forman también combinaciones sinérgicas con los fosfinatos de esta invención.
- 5.

- Como mono- ω -alquinil-aralquil-fenilfosfinatos, a emplear en la presente invención sean mencionados, el (4-clorobencil)fenilfosfinato 3-butinílico, el difenilfosfinato 3-butilínico, el (bencil) fenilfosfinato 3-butilínico, el (4-clorofenil)fenilfosfinato 3-butinílico, difenilfosfinato 2-propinílico, difenilfosfinato 1-metil-2-propinílico, aunque preferentemente se emplea el difenilfosfinato 2-propinílico. Como crisantemumatos a emplear en combinación con los anteriores fosfinatos sean mencionados, aletrina, piretrinas y 2,2-dimetil-2 3(2-metil-1-propenil)ciclopropano-carboxilato (1-ciclohexeno-1,2-dicarboximido)metílico.
- 10.
- 15.
- 20.

Ejemplo 1

Actividad sinérgica del (4-clorobencil)fenilfosfinato 3-butinílico.

- La actividad insecticida sinérgica del (4-clorobencil)fenilfosfinato 3-butinílico, en combinación con aletrina, se determinó por el siguiente procedimiento: se disolvieron el compuesto de ensayo y aletrina en 70 partes de acetona, que luego se completó hasta 100 partes en volumen mediante adición de agua. Se colocó un grupo de 30 a 40 moscas domésticas (*Musca*
- 25.
- 30.

- doméstica I), 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 las moscas quedasen completamente sumergidas. Luego se aplicó vacío para separar la solución de ensayo y se transfirieron las moscas a jaulas de retención forradas de papel absorbente. Se efectuaron cálculos de mortalidad al cabo de 24 horas. Los resultados se muestran en la tabla 1, para variables relaciones y concentraciones de sinérgico y aletrina. En esta tabla y en otras subsiguientes, las cantidades de los ingredientes de ensayo se expresan en términos de concentración en mg por 100 ml de solución de ensayo.
- 5.
- 10.
- 15.

T A B L A 1

Composiciones de (4-clorobencil)fenilfosfinato
3-butinílico y aletrina

<u>Sinérgico, mg</u>	<u>Aletrina, mg</u>	<u>Mortalidad de las moscas domésticas</u>
500	5	100%
50	10	100%
50	ninguna	0
ninguno	10	34%

Ejemplo 2 -

- Se evaluó la actividad sinérgica del (4-clorobencil)fenilfosfinato 3-butinílico con una amplia variedad de crisantemumatos, contra moscas domésticas, mediante el siguiente procedimiento: se
- 20.



5. aplicó tópicamente un micro litro aproximadamente de una solución que contenía la cantidad indicada de los materiales de ensayo en 100 ml de acetona, 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

10. Composiciones de (4-clorobencil)fenilfosfinato 3-butirilico y crisantemumatos.

<u>Crisantemumato</u>	<u>mg</u>	<u>Sinergético, mg</u>	<u>Mortalidad de las moscas domésticas</u>
Cicletrina	14,4	72	90%
	ninguno	150	0
	24	ninguno	9%
Aletrina	14,4	72	99%
	ninguno	150	0
	24	ninguno	11%
Piretrinas	14,4	72	51%
	ninguno	150	0
	42	ninguno	9%
Dimetrina	14,4	72	55%
	ninguno	150	0
	150	ninguno	19%
Crisantemumato (1-ciclohexeno-1,2-dicarboximido)metílico	14,4	72	99%
	ninguno	150	0
	20	ninguno	20%



10 NOV. 1967

Los resultados mostrados en la tabla 2 demuestran la naturaleza general de la interacción sinérgica entre un fosfinato ω -alquilílico de esta invención y crisantemumatos. Incluso a dosis tan elevadas como de 150 mg. este fosfinato era por sí mismo inactivo, observándose sin embargo un efecto sinérgico consistente y sustancial al combinarse con crisantemumatos que, incluso a concentraciones relativamente elevadas, producían un exterminio insignificante de las moscas domésticas.

5.
10.

En la tabla 3, se ilustra adicionalmente la actividad sinérgica de fosfinatos típicos de esta invención, en combinación con crisantemumatos típicos y útiles. Estos resultados se obtuvieron siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1.

15.

T A B L A 3

Composiciones insecticidas sinérgicas

<u>Crisantemumato</u>	<u>mg</u>	<u>Fosfinato</u>	<u>mg</u>	<u>Mortalidad de moscas domésticas</u>
Piretrinas	10	(bencil)fenilfosfinato	50	100%
	ninguno	2-propinílico	50	5%
	10		ninguno	10%
Aletrina	10	(2-clorobencil)fenil-	50	100%
	ninguno	fosfinato 2-propiní-	50	0
	10	lico	ninguno	18%
Aletrina	5	(4-clorobencil)fenil-	50	78%
	ninguno	fosfinato 2-propiní-	50	0
	10	lico	ninguno	18%
Piretrinas	5	Difenilfosfinato	50	100%
	ninguno	2-propinílico	50	3%
	10		ninguno	10%
Aletrina	10	(bencil)fenilfosfi-	50	100%
	ninguno	nato 3-butinílico	50	7%
	10		ninguno	78%

10 NOV. 1951

T A B L A 3 (Continuación)

Composiciones insecticidas sinérgicas

Crisantemumato	mg	Fosfinato	mg	Mortalidad de moscas domésticas
Piretrina	10	(2-clorobencil)fenilfosfinato 3-butirilico	50	100%
	ninguno		50	3%
	10		ninguno	
Aletrina	10	(4-clorofenil)fenilfosfinato 3-butirilico	50	100%
	ninguno		50	0
	10		ninguno	18%
Piretrinas	5	Difenilfosfinato 3-butirilico	50	90%
	ninguno		50	3%
	10		ninguno	10%

Ejemplo 3 -

Se determinó la actividad sinérgica de los fosfinatos de esta invención con crisantemumatos en una amplia variedad de relaciones entre crisantemumato y sinérgico, mediante una serie de ensayos realizados por el método descrito en el ejemplo 1. Los resultados sobre dos diferentes combinaciones crisantemumato-sinérgico se muestran en la tabla 4.

T A B L A 4



Composiciones con diferentes relaciones entre
crisantemumato y sinérgico

Crisantemumato (A) mg	Sinérgico (B) mg	Relación A:B	Mortalidad de moscas domésticas	
			Composición I	Composición II
5	ninguno	-	9%	13%
5	10	1:2	90%	72%
5	25	1:5	100%	89%
5	50	1:10	100%	100%
5	100	1:20	100%	100%
5	250	1:50	100%	100%
ninguno	100	-	6%	3%
ninguno	250	-	14%	28%
ninguno	500	-	37%	52%

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

sinérgico : (4-clorobencil)fenilfosfinato 3-butí-
nílico.

Composición II: crisantemumato: aletrina

sinérgico : difenilfosfinato 2-propinílico.

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

5. Ejemplo 4 -

La efectividad de las composiciones sinérgicas de esta invención se muestra marcadamente en formulaciones de aerosoles. El siguiente ejemplo demuestra la interacción sinérgica a diferentes re-



laciones entre crisantemumato y sinérgico. Se prepararon formulaciones de aerosoles sin sinérgico y con diferentes cantidades del mismo, como sigue:

		<u>% en peso</u>
5.	Tricloromonofluormetano	40,0
	Diclorodifluormetano	40,0
	Tricloroetano	10,0
	Crisantemumato	0-0,25
	Sinérgico	0-2,50
10.	Queroseno purificado	Resto

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 dos réplicas para las composiciones que contienen el sinérgico solamente y de seis réplicas para todas las demás composiciones.

T A B L A 5

Formulaciones de aerosoles con diferentes relaciones
entre crisantemumato y sinérgico

Crisantemumato: crisantemumato (1-ciclohexeno-1,2-dicarboximido)metílico

Sinérgico: difenilfosfinato 2-propinílico.



		<u>% en peso</u>
	Tricloromonofluorometano	40,0
	Diclorodifluorometano	40,0
	Cloruro de metileno	10,0
5.	Queroseno purificado	8,5
	Crisantemumato (1-ciclohexeno-1,2-dicarboximido)metílico	1,25
	Sinergético	0,25

Las formulaciones fueron ensayadas contra moscas domésticas de acuerdo con el procedimiento de ensayo descrito en el ejemplo 33. Los resultados de la tabla 6 son promedios de diez a dieciseis réplicas.

T A B L A 6

Formulaciones de aerosoles con diferentes sinergéticos

Crisantemumato: Crisantemumato (1-ciclohexeno-1,2-dicarboximido)-metílico

<u>Sinergético</u>	<u>Dosis media (g/100 m³)</u>	<u>Debilitamiento orgánico, 15 minutos</u>	<u>Mortalidad, 24 horas</u>
(bencil)fenilfosfinato 2-propinílico	105	86%	62%
(2-clorobencil)fenilfos- finato 2-propinílico	112	89%	66%
Difenilfosfinato 2-propi- nílico	110	94%	90%
(2-clorobencil)fenilfos- finato 3-butinílico	108	90%	74%
(4-clorobencil)fenilfos- finato 3-butinílico	111	91%	87%
Ninguno (1)	107	87%	34%

(1) En la formulación del ejemplo 4, es decir, un disolvente diferente.



1961

-14-

Así, una variedad de sinérgicos producen una sustancial mejora en cuanto a exterminio.

Ejemplo 6 -

- Se ensayó la actividad sinérgica de los fosfinatos sinérgicos de esta invención contra la cucaracha alemana (*Blattella germanica*) mediante el siguiente procedimiento: se sumergieron por completo cucarachas machos adultos durante unos 5 segundos en soluciones de ensayo consistentes en (4-clorobencil)-fenilfosfinato 3-butirilico y el crisantemumato indicado, en acetona acuosa al 50%. Luego se transfirieron las cucarachas a jaulas de retención y se determinó la mortalidad al cabo de 24 horas. Se efectuaron cinco réplicas de 19 ó 20 cucarachas, cada una, a cada concentración, que se indica en la tabla como mg por 100 ml de solución. Los resultados mostrados en la tabla 7, representan el promedio de cada conjunto de cinco réplicas.

T A B L A 7



Composiciones de (4-clorobencil)fenilfosfinato
3-butirilico y crisantemumatos

<u>Crisantemumato</u>	<u>mg</u>	<u>Sinergético</u>	<u>mg</u>	<u>Mortalidad de las cucarachas</u>
Aletrina	10	100		100%
	ninguno	100		0
	10	50		99%
	10	10		74%
	ninguno	10		0
	10	ninguno		4%

Crisantemumato (1-ciclohexeno-1,2-dicarboximido)metílico	10	100		96%
	ninguno	100		0
	10	50		68%
	10	10		10%
	ninguno	10		0
	10	ninguno		0

Las composiciones sinérgicas de esta invención pueden emplearse para controlar una variedad de plagas en las cosechas y de plagas de moscas domésticas. Ordinariamente no se aplican con plena concentración, sino que se incorporan generalmente 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 de ella pueden afectar a la actividad de un material. Se obtienen resultados sorprendentes cuando se aplican



-16-

- estas composiciones como pulverizados espaciales y pulverizados de aerosoles, por ejemplo, o se formulan en cualquiera de los tipos diluidos y extendidos de formulaciones usadas en la práctica insecticida, incluyendo polvos, polvos humectables, concentrados emulsionables, soluciones, granulaciones, cebos y similares, para su aplicación a follaje, dentro de áreas cerradas, a superficies y en cualquier parte donde se desee el control de los insectos.
- 5.
10. Empleando las composiciones pesticidas sinérgicas aquí descritas, se obtiene un control acentuado de plagas agrícolas y domésticas, incluyendo insectos y acáridos, contra los cuales los ciclopropano carboxilatos son, por sí mismos, efectivos, pero a superiores concentraciones. Tales plagas incluyen las voladoras y terrestres, de los órdenes Coleoptera (escarabajos), Hemiptera (chinchas), Homoptera (áfidos), Díptera (moscas), Orthoptera (cucarachas), Acarina (ácaros y garrapatas) y Lepidoptera (mariposas y polillas, incluyendo sus larvas). Debido a la baja toxicidad de estas composiciones para los mamíferos, son preferidas para su uso en el control de plagas en un ambiente habitado por el hombre y animales, incluyendo el control de moscas, mosquitos, hormigas, cucarachas, polillas, garrapatas, etc., así como en usos tales como la protección de alimentos y granos, envasados y en jardines, animales íntimamente domésticos y ganadería.
- 15.
- 20.
- 25.
30. Las cantidades relativas de sinérgico y crisantemumato empleadas no son críticas, en el sen-



- tido de que una cantidad menor, por ejemplo inferior a una parte de sinérgico por cada parte de frisan-temumato, es eficaz para comunicar un efecto beneficioso a la combinación. Por consideraciones prácticas,
5. es preferible usar mayores cantidades de sinérgico, por ejemplo de 2 a 50 partes del mismo por cada parte de ciclopropano carboxilato. Pueden emplearse sin ningún inconveniente proporciones mayores aún de sinérgico, tanto si se han conseguido, como si no, las proporciones sinérgicas óptimas. Es evidente que deberán emplearse en las composiciones cantidades efectivas de sinérgico, que los componentes deberán encontrarse presentes en proporciones sinérgicas y que deberán aplicarse cantidades efectivas de las composiciones,
10. para controlar las plagas particulares de insectos en el ambiente infestado.
- 15.

N O T A

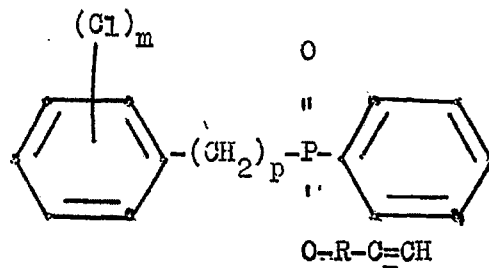
- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a dos Solicitudes de Patente presentadas
20. en EE. UU. de América nº 559.412 de 22 de junio de 1.966 y 634.121 de 27 de abril de 1.967 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituyen la esencia del referido invento y por lo que
25. se solicita Patente de Invención por 20 años en España:
- 30.



10 NOV. 1951

"PROCEDIMIENTO PARA COMBATIR PLAGAS DE INSECTOS Y ACÁRIDOS"; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª - Procedimiento para combatir plagas de insectos y acáridos, caracterizado porque se aplica sobre ellas una cantidad eficaz de un compuesto que comprende 1 parte en peso de un crisantemumato pesticida y, en proporciones sinérgicas con él, de, por lo menos, 2 partes en peso de un fosfinato de fórmula



10. en la que R es un radical alquileno con uno o dos átomos de carbono y m y p son, cada uno, un número entero de 0 a 1.

15. 2ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como fosfinato se emplea preferentemente difenilfosfinato 2-propinílico.

3ª - Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque como crisantemumato se emplea preferentemente, aletrina.

20. 4ª - Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque como crisantemumato se emplea, preferentemente, piretrinas.

5ª - Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque como crisantemumato se emplea, preferentemente, 2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)ciclopropano-carboxilato (1-ciclohexeno-1,2-



10 NOV. 1967

dicarboximido)metílico.

6ª- Procedimiento para combatir plagas de insectos y acáridos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

EMC CORPORATION,

A. FOMEL, S.

10 NOV. 1967