

769143

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-07</u> <u>A-01</u>
SUBCLASE <u>C</u> <u>N</u>

PATENTE DE INVENCION

Le A 11 566-Sp.

## Memoria Descriptiva

sobre:



PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN MEDIO ACARICIDA Y OVICIDA  
A BASE DE METILEN-BIS-(FENILSULFURO)-4-ARILSULFONATOS.-

*Solicitante:* FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad  
alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Ale-  
mania.

La presente invención se refiere a un procedi-  
miento para la obtención de un medio ovicida y aca-  
ricida a base de metilen-bis-(fenilsulfuro)-4-aril-  
sulfonatos.

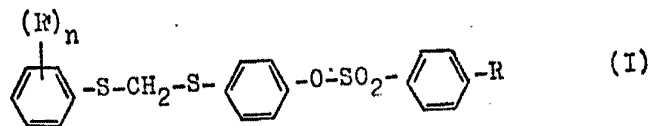
5. Ya es sabido que los fosfatos se pueden em-



plear para combatir los ácaros. De este grupo de compuestos se han destacado especialmente el O,O-dietil-O-p-nitrofenil-fosforotioato y el O,O-dimetil-S-(4-oxibenzotriazin-3-metil)-fosforoditioato. Un inconveniente de estos compuestos consiste en que ya han provocado una considerable resistencia en el caso de los ácaros de araña.

- 5.

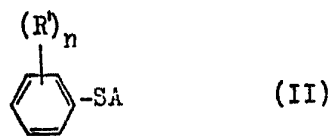
Se ha descubierto que los nuevos metilen-bis-(fenilsulfuro)-4-arilsulfonatos de fórmula:



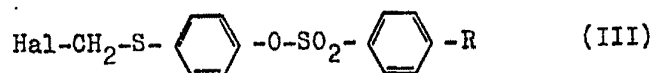
10. en la que R significa hidrógeno, halógeno o alquilo, R' significa halógeno o alquilo y n representa 0, 1, 2, 3, 4 ó 5, tienen propiedades fuertemente acaricidas.

También se ha descubierto que los sulfonatos de fórmula (I) se obtienen si

15. a) los tiofenoles de fórmula



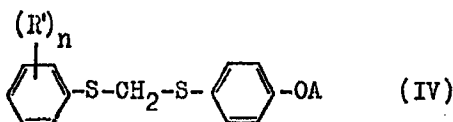
en la que R' y n tienen los significados arriba indicados y A significa hidrógeno o un equivalente de un metal, se hacen reaccionar con arilsulfonatos de fenilo de fórmula



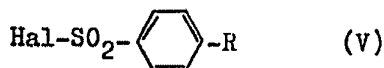


en la que R tiene el significado arriba indicado y Hal significa halógeno, en caso dado, en presencia de un aceptor de ácido, ó

b) los metilen-bis-(fenilsulfuros), de fórmula



5. en la que R' y n tienen los significados arriba indicados y A significa hidrógeno o un equivalente de un metal, se hacen reaccionar con haluros del ácido arilsulfónico de fórmula



10. en la que R tiene el significado arriba indicado y Hal significa halógeno, en caso dado, en presencia de un aceptor de ácido.

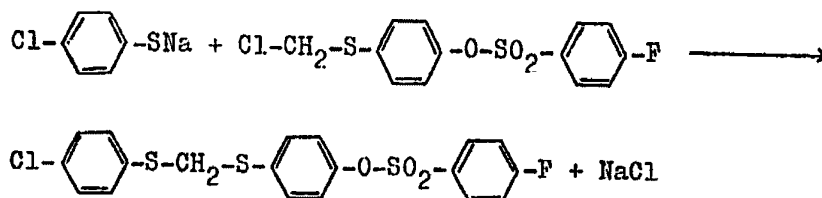
Es de considerar como extraordinariamente sorprendente que los metilen-bis-(fenilsulfuro)-4-aryl-sulfonatos de la presente invención tengan un efecto acaricida, y especialmente también ovicida, más fuerte que los compuestos previamente conocidos.

15. En las fórmulas arriba indicadas, R significa preferentemente hidrógeno, cloro, bromo, fluor y alquilo con 1-3 átomos de carbono, R' significa preferentemente cloro, bromo y alquilo con 1-3 átomos de carbono  
20. y n representa 0, 1, 2, 3, 4 y 5.

El curso de la reacción de conformidad con el



procedimiento (a) corresponde al siguiente esquema de reacción:



Los productos de partida necesarios para el procedimiento (a) de fórmulas (II y III) son conocidos.

5. Los tiofenoles se emplean preferentemente en forma de las sales de metal alcalino, especialmente de potasio y de sodio, así como en forma de las sales de metal alcalinotérreo, especialmente de magnesio, calcio y bario. A representa, por lo tanto, en la fórmula (II)
10. preferentemente a estos metales.

La reacción se efectúa convenientemente en un diluyente. Como tales entran en consideración los disolventes orgánicos. Entre estos se encuentran, preferentemente, los hidrocarburos, tales como bencina, tolueno y xileno, los éteres, tales como dietiléter, dioxano y los alcoholes, tales como alcohol metílico y alcohol etílico. En algunos casos se puede emplear también agua. La reacción se puede realizar también sin diluyente.

- 15.
20. Las temperaturas de reacción se pueden variar dentro de un amplio margen, ya que los productos finales representan unos compuestos bastante estables.

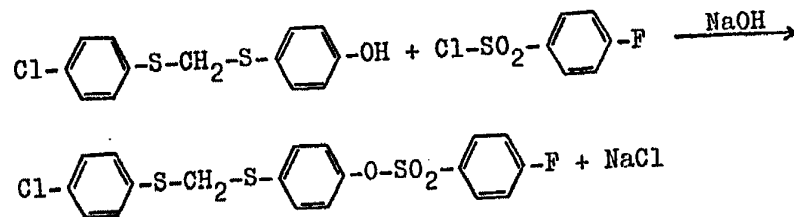
Por lo general se trabaja entre 0 y 180°C, preferentemente entre 20 y 100°C.



5. Para la realización del procedimiento indicado en la presente invención, los productos de partida se emplean en proporciones equimolares. La elaboración del producto de reacción se efectúa en la fórmula usual, por ejemplo, por destilación, recristalización o disolución y precipitación.

10. Si se emplean los tiofenoles libres, entonces se agrega convenientemente un aceptor de ácido. Para ello son adecuados los mismos que para el procedimiento según (b).

El curso de la reacción del procedimiento (b) corresponde al siguiente esquema de reacción:



15. Los compuestos empleados como productos de partida de fórmulas (IV y V) ya son conocidos. En la fórmula (IV), A significa preferentemente hidrógeno o un equivalente de un metal alcalino, especialmente potasio o sodio, así como de un metal alcalinotérreo, especialmente magnesio, calcio y bario.

20. En la fórmula (V), Hal significa preferentemente cloro. Como diluyentes para esta reacción entran en consideración el agua, así como todos los disolventes



orgánicos inertes. Se da preferencia a los mismos disolventes, con excepción de los alcoholes, como se han indicado para el procedimiento (a).

5. Como aceptores de ácido se pueden emplear todos los agentes aceptores de ácido usuales. Al trabajar en medio acuoso se emplean convenientemente los hidróxidos alcalinos, tales como hidróxido potásico o sódico, así como los carbonatos alcalinos, tales como carbonato potásico o sódico. Al trabajar en disolventes orgánicos se emplean convenientemente aminas terciarias, tales como piridina, picolina, dimetilanilina, dietilanilina, trimetil- y trietilamina.

Las temperaturas de reacción son el procedimiento según (b) iguales que en el procedimiento según (a).

15. Para la realización del procedimiento (b) se emplean convenientemente los productos de partida en proporciones aproximadamente equimolares. Sin embargo también es posible variar estas proporciones. Esto vale asimismo para la dosificación de los adyuvantes aceptores de ácido.

20. La elaboración de la mezcla de reacción se realiza en la forma usual, por ejemplo, por destilación, recristalización o disolución y precipitación.

25. Las sustancias según la presente invención muestran, con reducida fitotoxicidad, fuertes efectos acaricidas. Los efectos se inician con rapidez y se mantienen durante largo tiempo. Las sustancias activas se pueden emplear, por lo tanto, con buen éxito para combatir los ácaros (Acarina).

30. Entre los ácaros son especialmente importantes los ácaros de araña (Tetranychadae) tales como el Tetra-



nychus urticae, Panonychus ulmi; los ácaros de agallas, tales como el Eriophyes ribis y los tarsonémidos, tales como el Tarsonemus pallidus; así como las garrapatas. Las sustancias activas son eficaces en todos los estados de desarrollo de los ácaros, especialmente también contra los huevos.

- Según sea la finalidad de la aplicación de las nuevas sustancias activas, éstas pueden ser transformadas en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas formulaciones son preparadas de la manera usual, por ejemplo mezclándose las sustancias activas con diluyentes, es decir, con disolventes líquidos y/o sustancias sólidas de vehículo, eventualmente con el empleo de agentes tensioactivos, es decir, emulsivos y/o agentes dispersantes, pudiéndose emplear eventualmente, por ejemplo en el caso de la utilización del agua como diluyente, disolventes orgánicos como disolventes orgánicos auxiliares. Como disolventes líquidos entran en consideración esencialmente: hidrocarburos aromáticos (por ejemplo xileno, benceno), hidrocarburos clorados (por ejemplo, clorobenzenos), parafinas (por ejemplo, fracciones de petróleo), alcoholes (por ejemplo metanol, butanol), disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y dimetilsulfóxido, así como agua; como sustancias sólidas de vehículo: polvos minerales naturales (por ejemplo caolines, arcillas, talco, creta) y polvos minerales sintéticos (por ejemplo ácido silícico altamente disperso, silicatos); como emulsivos: emulsivos no ionógenos y aniónicos, tales



5. como ésteres de polioxietileno y ácidos grasos, éteres de polioxietileno y alcoholes grasos, (por ejemplo éteres alquilaril-poliglicólicos, sulfonatos alquílicos y arílicos), como agentes dispersantes, por ejemplo lignina, lejías de desecho de sulfito y celulosa metílica.

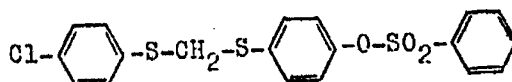
Las sustancias activas de acuerdo con el invento pueden estar presentes en las formulaciones en mezcla con otras sustancias activas conocidas.

10. Por lo general, las formulaciones contienen entre un 0,1% y un 95% en peso de sustancia activa, preferentemente entre un 0,5% y un 90% en peso.

15. Las sustancias activas pueden ser aplicadas como tales, como formulaciones o como formas de aplicación preparadas de las formulaciones, tales como soluciones, concentrados emulsionables, emulsiones, suspensiones, polvos pulverizables, pastas, polvos solubles, polvos para espolvorear y granulados, todas estas preparaciones listas para el uso. La aplicación es efectuada en forma usual, por ejemplo por riego, pulverización, rociada, vaporización, fumigación, distribución, espolvoreo, gasificación.
- 20.

25. Las concentraciones de sustancia activa pueden oscilar, en los preparados listos para aplicación, dentro de un amplio margen. Se encuentran generalmente entre 0,005 y 5 % en peso, preferentemente entre 0,001 y 3 % en peso. En determinados procedimientos de aplicación se emplean también preparados muy concentrados, por ejemplo, con contenidos en sustancia activa de un 10 hasta un 80 % en peso.

Ejemplo 1

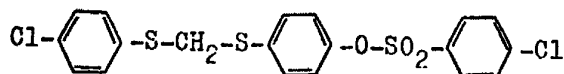




- 29 g de 4-clorotiofenol se disuelven en 250 cc de alcohol etílico y se mezcla con una cantidad equivalente de solución de alcoholato sódico. Se agita durante 5 minutos a 40°C y después se añade goteando 63 g de fenilsulfonato de 4'-clorometilmercaptofenilo. La mezcla se calienta durante 2 horas bajo reflujo y durante este período de tiempo se mantiene débilmente alcalina mediante adición de un poco de solución de alcoholato sódico. Terminada la reacción se vierte el contenido del matríz en agua y el producto, que se precipita como un aceite, se recibe en cloruro de metileno. La solución de cloruro de metileno se lava una vez con una solución diluída de hidróxido sódico y después dos veces con agua, y a continuación se seca. Después de separar el disolvente por destilación, el compuesto queda en forma de aceite.
- 5.
- 10.
- 15.

$n_D^{20} = 1,6431$ , rendimiento: 70 g (83 % de la teoría).

Ejemplo 2



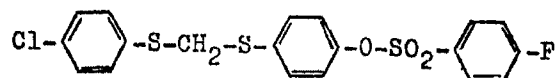
- 29 g de 4-clorotiofenol se disuelven en 250 cc de alcohol etílico y se mezcla con una cantidad equivalente de solución de alcoholato sódico. Se agita la mezcla durante 5 horas a 40°C y se agregan, goteando, 69,6 g de 4-clorofenilsulfonato de 4'-clorometilmercaptofenilo y se hierve durante 2 horas bajo reflujo. Durante este período de tiempo la mezcla se mantiene débilmente alcalina mediante adición de un poco de solución de alcoholato sódico. Para la elaboración se vierte el contenido del matríz en agua y el aceite precipitado se
- 20.
- 25.



5. recibe en cloruro de metileno. La solución se lava una vez con una solución diluída de hidróxido sódico y dos veces con agua y a continuación se seca. Después de separar el disolvente por destilación se obtiene el compuesto en forma de aceite.

$n_D^{20} = 1,6448$ , rendimiento: 82 g (89,5 % de la teoría).

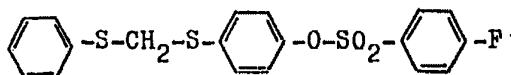
Ejemplo 3



10. 29 g de 4-clorotiofenol se disuelven en 250 cc de alcohol etílico y mediante adición de una cantidad equivalente de solución de alcoholato sódico se transforma en el tiofenolato. Se agita durante 5 minutos a 40°C y después se agregan 66,6 g de 4-fluorfenilsulfonato de 4'-cloromertilmercaptofenilo y la mezcla se deja hervir durante 2 horas. Mediante adición de un poco de solución de alcoholato sódico se mantiene la solución de reacción débilmente alcalina. Terminada la reacción se vierte el preparado en agua y el aceite precipitado se recibe en cloruro de metileno. La solución de cloruro de metileno se lava una vez con una solución diluída de hidróxido sódico y, a continuación, dos veces con agua. Después de secar la solución se separa el disolvente por destilación. La sustancia queda como aceite. Después de algún tiempo se presenta cristalización.
- 15.
- 20.

25.  $n_D^{20} = 1,6320$ , punto de fusión 72°C, rendimiento: 77 g (97 % de la teoría).

Ejemplo 4



- 22 g de tiofenol se disuelven en 250 cc de alcohol etílico y se mezcla con una cantidad equivalente de solución de metilato de sodio. La mezcla se agita durante 5 minutos a 40°C y se agregan entonces 66,6 g de 4-fluorfenilsulfonato de 4'-clorometilmercaptofenilo y se hierve durante 2 horas bajo reflujo. Durante este tiempo se mantiene la solución de reacción débilmente alcalina mediante adición de pequeñas cantidades de alcoholato de sodio. Terminada la reacción se vierte el preparado en agua. El producto precipitado en forma de aceite se recibe en cloruro metilénico, se lava una vez con una solución diluída de hidróxido sódico y después dos veces con agua y la solución se seca. Después de separar el disolvente por destilación queda el compuesto en forma de aceite.

$n_D^{20} = 1,6283$ . Rendimiento: 72 g (88 % de la teoría).

Ejemplo A

Ensayo con Tetranychus

- Disolvente : 3 partes en peso de acetona  
 emulsivo : 1 parte en peso de alquilaril-poliglicoléter.

Para la obtención de una preparación apropiada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente que contiene la cantidad indicada de emulsivo, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.



5. Esta preparación de sustancia activa es rociada sobre plantas de judías (*Phaseolus vulgaris*) de una altura de aproximadamente 10 a 30 cm, hasta que el líquido gotea de las plantas. Estas plantas de judías están fuértemente atacadas por ácaros hiladores (*Tetranychus telarius*) de todos los estados de desarrollo.

Al cabo del tiempo indicado, se determina la eficacia de la preparación de sustancia activa, contándose los insectos muertos.

10. El grado de destrucción así obtenido es expresado en %. El 100% significa que fueron matados todos los ácaros hiladores, el 0% significa que no fué matado ningún ácaro.

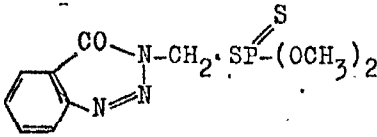
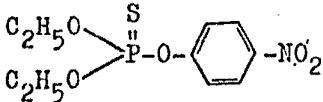
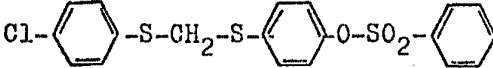
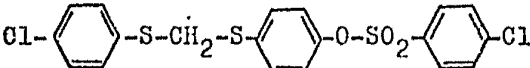
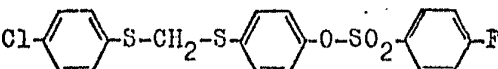
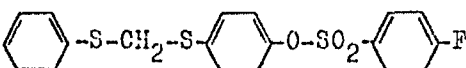
15. Las sustancias activas, las concentraciones de las sustancias activas, el tiempo de evaluación y los resultados se desprenden de la siguiente tabla:

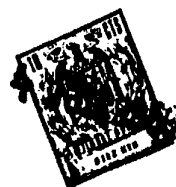


T A B L A I

(Acaros perjudiciales a las plantas)

Tetranychus urticae, res.

Sustancia activa (constitución)	concentración de sust. activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 2 días
 <p>conocido</p>	0,1	0
 <p>conocido</p>	0,1 0,05 0,02	70 50 0
	0,1 0,05 0,02 0,01 0,004	95 95 90 75 50
	0,1 0,05 0,02 0,01 0,004	100 95 95 80 50
	0,1 0,05 0,02 0,01 0,004	98 95 95 98 90
	0,1 0,05 0,02	98 80 50



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 una solicitud de Patente presentada en Alemania con fecha y número siguientes: 5 de julio de 1968, nº P 17 68 833.4; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor.

5.

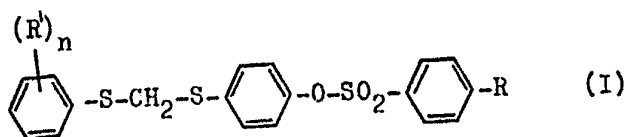
10.

15.

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 la obtención de un medio acaricida y ovicida a base de metilen-bis-(fenilsulfuro)-4-arilsulfonatos; caracterizándose por lo siguiente:

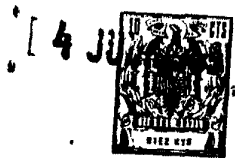
20.

1.- Procedimiento para la obtención de un medio acaricida y ovicida a base de metilen-bis-(fenilsulfuro)-4-arilsulfonatos, caracterizado porque los metilen-bis-(fenilsulfuro)-4-arilsulfonatos de fórmula general:



25.

en la que R significa hidrógeno, halógeno o alquilo, R' significa halógeno, o alquilo y n representa 0, 1, 2, 3, 4 ó 5, se mezclan con materiales de carga y, en caso dado, con materiales tensioactivos, en una cantidad de 0,1 a 95 partes en peso de material activo por



99,9 a 5 partes en peso de materiales auxiliares.

- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como materiales auxiliares se emplean disolventes líquidos, materiales de carga sólidos, agentes de emulsión y agentes de dispersión; como disolventes, se emplean disolventes aromáticos, aromáticos clorados, parafinas, alcoholes, aminas o derivados amínicos; como materiales de carga sólidos, se emplean las molturaciones de minerales naturales o sintéticos; y como materiales tensioactivos, se emplean emulsionadores no iónicos, aniónicos, lignina, deslixiviaciones sulfúricas o metilcelulosa.
- 5.
- 10.

- 3.- Procedimiento para la obtención de un medio acaricida y ovicida a base de metilen-bis-(fenilsulfuro)-4-arilsulfonatos; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria.
- 15.

Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

4 JUL. 1969

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

A GOMEZ ACEBO Y MORAN  
Por el Firmado: F. Hernández Ruiz

A large, stylized handwritten signature in black ink, written over the typed name and company name.