

374617

P.- 43-396

PHN 2679 A

96 DIC. 1969

Memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>A01</u>
SUBCLASE <u>N</u>

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de N.V. PHILIPS*GLOEILAMPENFABRIEKEN

entidad / ~~de nacionalidad~~ holandesa

con domicilio en Emmasingel 29, Eindhoven, Holanda

por: *UN METODO DE PREPARAR UNA COMPOSICION PARA COMBA
TIR INSECTOS Y ACARIDOS*
(Clase Internacional A01n)

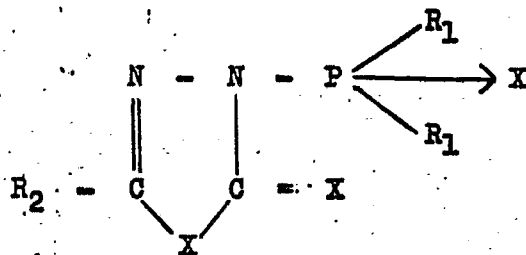
13-12-69

- 1 -

POOR
QUALITY

Este invento se refiere a un método de preparar una composición para combatir insectos y acáridos.

Se ha encontrado que compuestos de fórmula general



en la cual

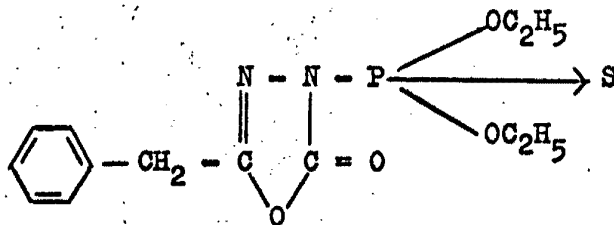
X es un átomo de oxígeno o un átomo de azufre,

15 R_1 es un grupo alcoxi o un grupo alcohilitio —
teniendo cada uno de 1 a 5 átomos de carbono, un grupo —
amino, un grupo alcohilamino que tiene de 1 a 5 átomos —
de carbono o un grupo dialcohilamino, conteniendo cada —
grupo alcohilo de 1 a 5 átomos de carbono, y

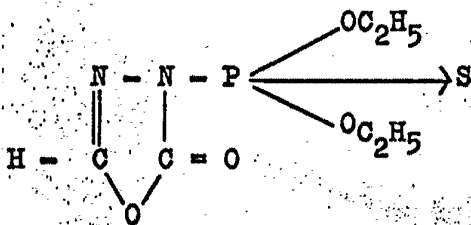
20 R_2 es un átomo de hidrógeno, un grupo alcohilo
sustituído o no sustituído que tiene de 1 a 10 átomos de
carbono, un grupo fenilo sustituído o no sustituído, un
grupo tiofeno, un grupo fenil alcohil sustituído o no —
sustituído que tiene de 7 a 10 átomos de carbono, un gru
25 po alcohil cíclico o un grupo —COOAlc el cual Alc. re—
presenta un grupo alcohilo que tiene de 1 a 5 átomos de
carbono, tienen actividades insecticidas y acaricidas. —

A causa de estas propiedades los compuestos, después de
haber sido transformados en las composiciones usuales, —
tales como polvo humectable, aceite miscible y gránulos,
30 son adecuados para ser usados para combatir insectos y —
acáridos en plantas de agricultura y horticultura. Los

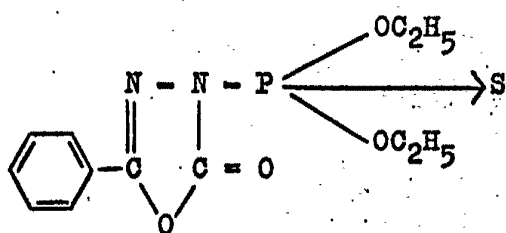
5



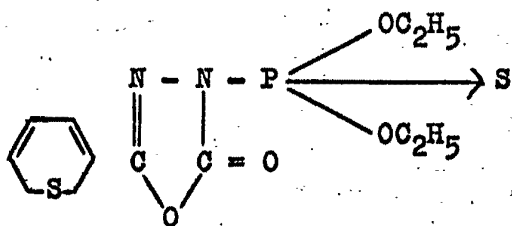
10



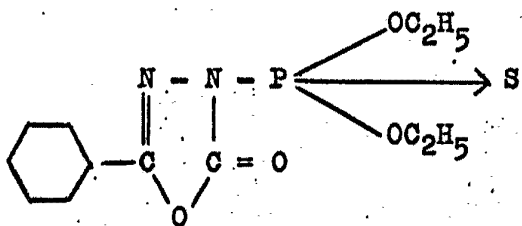
15



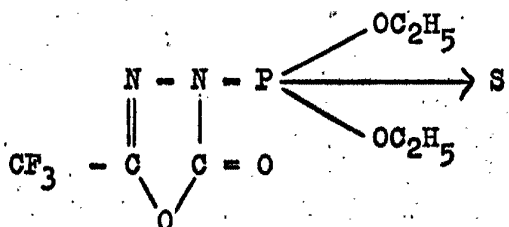
20



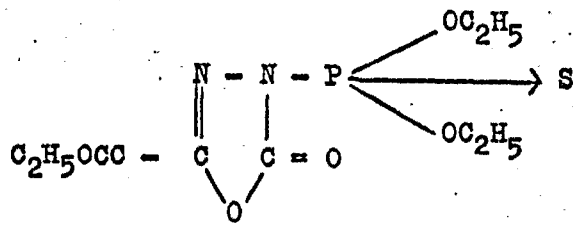
25



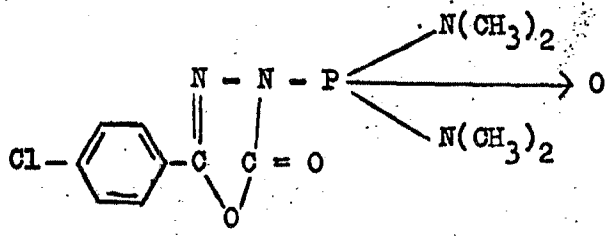
30



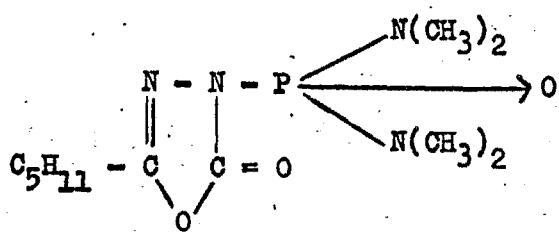
5



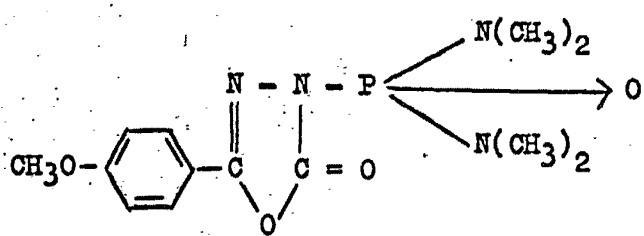
10



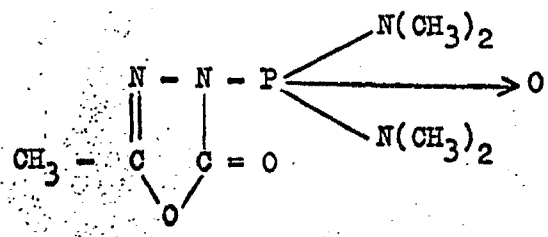
15



20

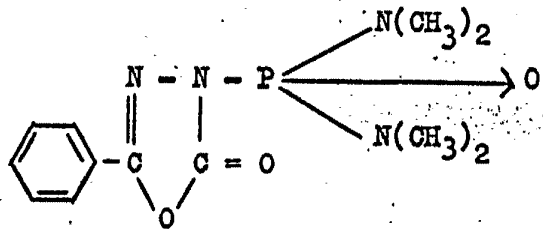


25

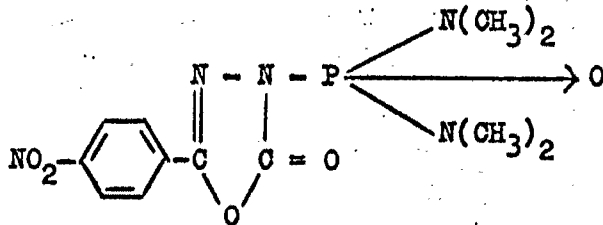


30

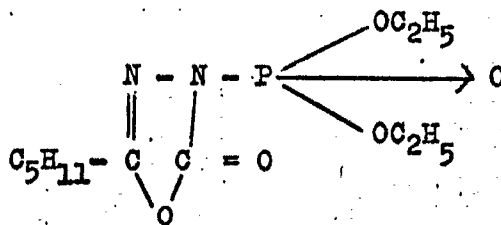
5



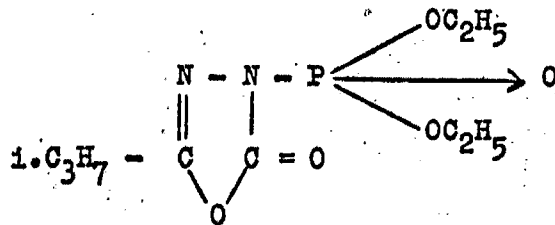
10



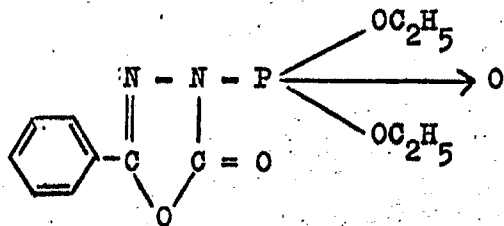
15



20

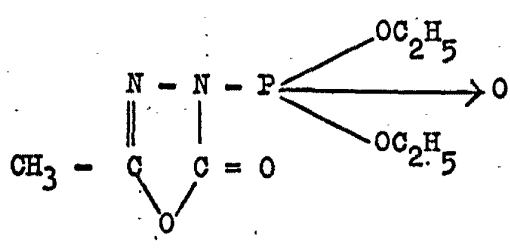


25

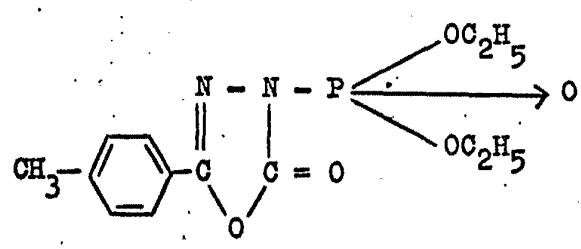


30

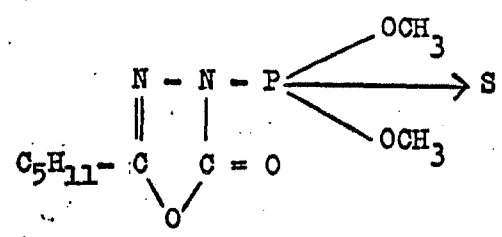
5



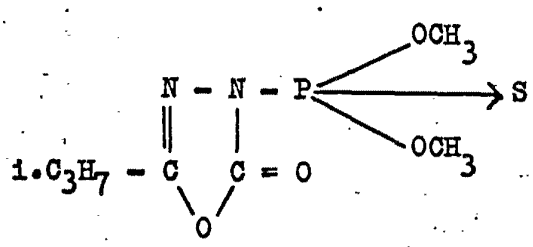
10



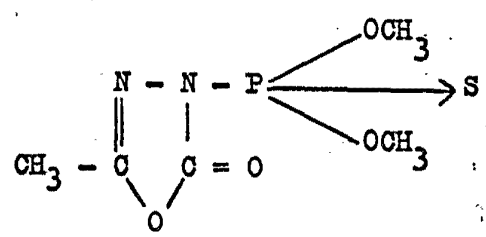
15



20

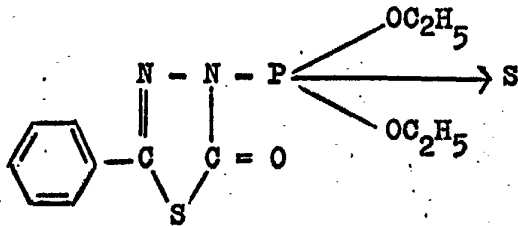


25

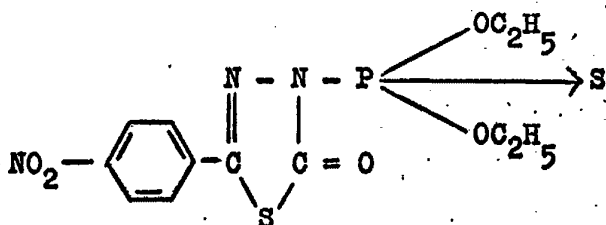


30

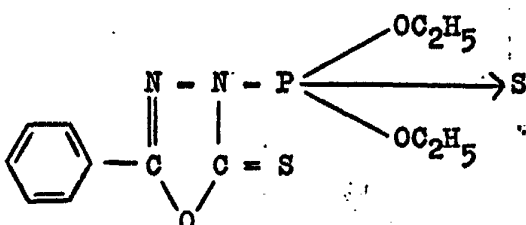
5



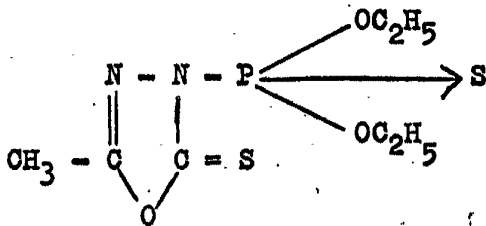
10



15



20



25

Se ha encontrado que los compuestos indicados por 1, 2, 3 y 4 son los más activos y pueden ser utilizados como constituyentes activos en composiciones para combatir, por ejemplo, la mosca doméstica (*musca domestica*) en sus varios estados de desarrollo desde la larva -

30

hasta el insecto adulto, el mosquito de fiebre amarilla (*Aedes aegypti*), piojos de plantas tales como el afis de haba (*Aphis fabae*) y araña roja, tal como *Tetranychus bimaculatus*.

5 Compuestos de acuerdo con el invento pueden ser transformados de la manera corriente en medios para combatir insectos y acáridos tales, como, por ejemplo, cenizas, polvos humectables, aceites miscibles y gránulos. - Para este fin, los compuestos son bien disueltos o bien
10 dispersados en materiales de soporte líquidos tales como aceites de hidrocarburo, disolventes orgánicos, tales como cetonas y éteres, o mezclados con vehículos sólidos - tales como piedra pómez, creta, mármol, tierra de café, - partículas de nuez, granito, marga, dolomita, caolín, -
15 atapulgita, y bentonita, frecuentemente con el uso de, - por ejemplo, agentes dispersantes, por ejemplo en la fabricación de polvos humectables y aceites miscibles, de agentes humectantes, por ejemplo en la fabricación de -
20 polvos humectables de sustancias tensioactivas, o ligantes y estabilizadores, por ejemplo en la fabricación de gránulos. Para la fabricación de una pluralidad de composiciones puede hacerse referencia a los ejemplos.

 Composiciones granulares y cenizas pueden ser utilizadas sin tratamientos posteriores para combatir organismos nocivos; polvos humectables y aceites misci-
25 bles son fórmulas en forma concentrada y son preparadas ya para usar mezclando con un diluyente y preferiblemente con agua. En ciertos casos tales como, por ejemplo, en aplicación de fumigación aérea donde un pequeño volumen de un agente líquido combatiente es distribuido so-
30

bre un área de superficie comparativamente grande, el compuesto activo puede ser utilizado sin dilución posterior, pero se usa preferiblemente una disolución del compuesto activo en un aceite graso, tal como aceite de castor, posiblemente con adición de un disolvente auxiliar. La cantidad de sustancia activa que debe ser aplicada por unidad de superficie al área que ha de ser tratada a fin de asegurar un combate efectivo de los organismos nocivos depende entre otras cosas de la vendimia, del grado de infestación de las plantas y del suelo, de las condiciones meteorológicas, y del tipo de insecto o ácaro que ha de ser combatido.

Aunque las dosis serán divergentes, puede establecerse que una dosis de 0,5 kgs. a 3 kgs. de material efectivo por ha. producirá el efecto deseado.

En una aplicación ventajosa del invento la composición, cuando se usa en el campo es aplicada a las plantas a ser tratadas en forma de una dispersión o emulsión acuosa tal como, por ejemplo, una emulsión acuosa de un aceite miscible, variando la concentración del constituyente activo en la emulsión o dispersión desde 0,02 hasta 0,1 % en peso.

Debe advertirse además que los medios de acuerdo con el invento pueden combinarse con otros insecticidas, acaricidas o fungicidas para dilatar el espectro de actividad total de la composición e para obtener efectos sinérgicos.

Para una combinación así puede hacerse uso de los siguientes compuestos biocidas:

Insecticidas tales como compuestos orgánicos

de fósforo, por ejemplo, fosforotioato de o,o-dietyl-o-p-nitrofenilo; fosforeditioato de o,o-dimetil-3-1,2-(etoxi carbamil)etilo y fosforotioato de o,o-dietyl-o-2-(etiltio) etilo;

5 hidrocarburos clorados, por ejemplo; 2,2-bis(p-clorofenil)-1,1,1-triclorooctano y hexacloro-epoxi-octahidro-dimetanonaftaleno;

carbamatos, por ejemplo N-metil-1-naftil-carbamato;

10 dinitrofenoles, por ejemplo 2-metil-4,6-dinitrofenol y 3,3-dimetilacrilato de 2-(2-butyl)-4,6-dinitrofenilo.

Acaricidas tales como difenilsulfuros y derivados de los mismos, por ejemplo sulfuro de p-clorobencil-p-clorofenilo y sulfuro de 2,4,4'-5-tetraclorodifenilo;

15 difenilsulfonatos, por ejemplo p-clorofenil-bencenosulfonato;

metilcarbinoles, por ejemplo 4,4'-diclorobencilato de etilo.

20 Fungicidas tales como compuestos orgánicos de mercurio, por ejemplo fenilmercurioacetato y metilmercurio-cianoguanidina;

compuestos orgánicos de estaño, por ejemplo hidróxido de trifenilestaño y acetato de trifenilestaño;

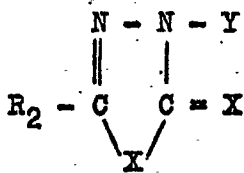
25 dialcoilditiocarbamatos, por ejemplo dimetilditiocarbamato de zinc;

alcohilbisditiocarbamatos, por ejemplo zincetilenbisditiocarbamato, zincpropilenbisditiocarbamato, manganesoetilenbisditiocarbamato y composiciones de combinación de zinc y manganesoetilenbisditiocarbamato;

dinitrofenoles, por ejemplo 2,4-dinitro-6-(2-oc-
 til)fenil-crotonoato y 2,4-dinitro-6-sec.butil-fenil acri-
 lato, y además 1- $\left[\text{bis}(\text{dimetilamino})\text{fosforil} \right]$ -3-fenil-5-
 amino-1,2,4-triazol, 6-metil-quinoxalina-2,3-ditiocarbo-
 5 nato, 1,4-ditiaz-antraquinona-2,3-dicarbonitrilo, N-tri-
 clorometiltio-ftalimida, N-triclorometiltio-tetrahidro--
 ftalimida, N-(1,1,2,2-tetracloroetiltio)-tetrahidroftali-
 mida, N-diclorofluorometiltio-N-fenil-N'-dimetil-sulfo--
 nildiamida, y tetracloroisofaltonitrilo.

10 Los compuestos de acuerdo con el invento son nue-
 vas sustancias que pueden ser fabricadas por métodos que
 son conocidos per se para la fabricación de compuestos -
 semejantes.

Así, compuestos de acuerdo con el invento pue-
 15 den ser obtenidos al reaccionar un compuesto de fórmula



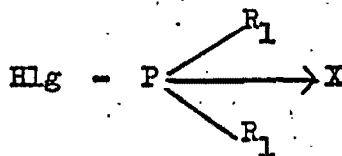
20 en la cual X es un átomo de oxígeno o un átomo de azufre,
 Y es un átomo de hidrógeno o un átomo de metal
 alcalino y

25 R_2 es un átomo de hidrógeno, un grupo alcoholo
 sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de
 carbono, un grupo fenilo sustituido o no sustituido, un -
 grupo tiofeno, un grupo fenilalcoholo sustituido o no sus-
 tituido que tiene de 7 a 10 átomos de carbono, un grupo -

30

alcohol cíclico o un grupo $-COOAlc.$, en el que Alc. es un grupo alcohol que contiene de 1 a 5 átomos de carbono. con un haluro de ácido fosfórico o haluro de ácido tiofosfórico de fórmula

5



10

en la cual X es un átomo de oxígeno o un átomo de azufre,

Hlg es un átomo de halógeno y preferiblemente un átomo de cloro

15

y R_1 es un grupo alcoxi o un grupo tioalcohol que tiene cada uno de 1 a 5 átomos de carbono, un grupo amino, un grupo alcoholamino que tiene de 1 a 5 átomos de carbono o un grupo dialcoholamino, conteniendo cada grupo alcohol de 1 a 5 átomos de carbono, donde en el caso de que Y es un átomo de hidrógeno, un fijador de ácido tal como una base inorgánica u orgánica por ejemplo sosa, colidina o piridina, está también presente.

20

25

El procedimiento de reacción puede ser llevado a cabo sólo con los reactivos propiamente dichos, pero preferiblemente se lleva a cabo en presencia de un disolvente, tal como un disolvente orgánico, por ejemplo hidrocarburos alifáticos o aromáticos, alcoholes, éteres y acetoniitrilo. La temperatura de reacción se deja que varíe entre 0°C y el punto de ebullición del disolvente.

30

Compuestos de acuerdo con el invento más parti-

cularmente interesantes puedan obtenerse al reaccionar la sal de metal alcalino de 1,3,4-oxadiazolona, que puede ser sustituida en la posición 2, con cloruro de dietoxitiofosforilo en presencia de un disolvente, tal como benceno o acetonitrilo. El sustituyente de la 1,3,4-oxadiazolona se elige preferiblemente del grupo consistente en alcohol que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y fenilalcohol que tiene de 7 a 10 átomos de carbono.

Sustituyentes particularmente interesantes son metil, isopropil, pentil y bencil. El producto heterocíclico inicial de esta reacción puede obtenerse al reaccionar en una primera etapa de reacción, un compuesto de fórmula $R_2-CO-NH-NH_2$, donde R_2 es un átomo de hidrógeno, un grupo alcohol que tiene de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo fenilalcohol que tiene de 7 a 10 átomos de carbono, con dicloruro de carbonilo en presencia de un fijador de ácido, tal como sosa, piridina o colidina, y un disolvente, por ejemplo agua, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, alcoholes y éteres para convertir el producto resultante después en la sal del metal alcalino del mismo por tratamiento con una solución de un metal alcalino en disolvente adecuado, tal como, por ejemplo, sodio en metanol.

Ejemplos

I. Fabricación de ácido / 5-pentil-1,3,4-oxadiazolona(2) / dietoxitio fosfórico.

A. Fabricación de 5-pentil-1,3,4-oxadiazolo-

na(2).

5 Son introducidos 13 gs de fosgeno mientras se agita y se enfría, en una disolución de 13 gs (0,1 moles) de caproilhidrazida en 200 ml. de acetonitrilo seco dentro de un periodo de aproximadamente $\frac{1}{2}$ hora. La temperatura es mantenida en aproximadamente 10° C. Después de que el fosgeno se ha introducido totalmente es agitada a la temperatura ambiente hasta que se obtiene una solución clara.

10 El acetonitrilo es separado por destilación y el residuo disuelto en éter. La solución etérea es lavada sucesivamente con HCl 2N y con agua hasta que la solución es neutra. Después de secar sobre sulfato sódico el disolvente es evaporado y el aceite residual destilado. Rendimiento 11 gs. (71 %) del aceite incoloro. Intervalo de ebullición 113° a 115°/0,3 mm.

15 B. 4,7 gs. (0,03 moles) de 5-pentil-1,3,4-oxadiazolona(2) son añadidos a una disolución de 0,69 gs. (0,03 át.g.) de sodio en aproximadamente 30 ml. de metanol. La solución es evaporada bajo vacío a la trompa de agua y el residuo se disuelve en 30 ml. de acetonitrilo anhidro, donde después son añadidos 5,7 gs. de cloruro de dietoxitiofosforilo.

25 La mezcla se hierve luego durante 2 horas y, después de enfriar, se disuelve en éter. La disolución etérea es lavada sucesivamente con agua, una solución de sosa al 5 % fría y de nuevo con agua hasta que la solución es neutra. Después de secar sobre sulfato sódico, se evapora el disolvente. El residuo se disuelve en éter

30

5,5 gs. (68 %). Intervalo de ebullición 109° a 110°/0,1 mm.

5 III. Fabricación de ácido / 5-metil-1,3,4-oxadiazolona(2) / dietoxifosfórico.

10 El producto inicial para la fabricación del compuesto de arriba, a saber 5-metil-1,3,4-oxadiazolona(2), es fabricada suspendiendo 30 gs. (0,4 moles) de acetidrazida en 350 ml. de acetonitrilo seco y luego introduciendo 50 gs. de fosgeno en la suspensión mientras se agita y se enfría con hielo. El fosgeno se añade dentro de un periodo de 1½ horas mientras que se mantiene la temperatura de la suspensión a desde 5° C hasta 10° C. Después de 15 que el fosgeno ha sido introducido completamente allí es agitado a la temperatura ambiente durante 1 hora. El depósito blanco producido es transformado de la manera usual. Rendimiento después de la cristalización 30 gs. (75 %). Punto de fusión 212° Koffler. 5 gs. de la 5-metil-1,3,4-oxadiazolona resultante son disueltos en 30 ml. de metanol y añadidos a una disolución de 1,15 gs. de sodio en 30 ml. de metanol.

25 La mezcla es evaporada a sequedad bajo vacío de la trompa de agua y el residuo suspendido en 70 ml. de acetonitrilo anhidro, donde después son añadidos 9,4 gs. de cloruro de dietoxifosforilo. La mezcla se hierve durante 20 horas, y después de enfriar, se disuelve en 20 ml. de éter para ser posteriormente transferida a un embudo de separación. La solución etérea es lavada sucesiva-

30

5

mente con agua, una disolución de sosa al 5 % fría y de nuevo con agua hasta que sea neutra. Después de secar sobre sulfato sódico, es evaporado el disolvente. El aceite residual es destilado. Rendimiento 9 gs. (71 %). Intervalo de ebullición 113° a 116°/35 mm.

IV. Fabricación de ácido \angle 5-bencil-1,3,4-oxadiazolona (2)/diatoxi-tiofosfórico.

10

A. Fabricación de 5-bencil-1,3,4-oxadiazolona (2).

15

Se suspenden 15 gs. (0,1 moles) de fenilacetimidrazida en 200 ml. de acetonitrilo anhidro. Son introducidos 12 gs. de fosgeno dentro de esta suspensión, mientras se agita y se enfría por medio de hielo, dentro de un periodo de aproximadamente $\frac{1}{2}$ hora, seguida de agitación durante 1 hora. El acetonitrilo es evaporado y se añade al residuo HCl 2N. Se separa un aceite que es extraído utilizando cloruro de metileno. Después de secar, la solución de cloruro de metileno se evapora a sequedad. La sustancia sólida residual es cristalizada a partir de una mezcla que consiste en 2 partes de benceno y 1 parte de éter de petróleo (40° a 60°). Rendimiento 50 gs. (83 %). Punto de fusión 49° Koffler.

20

25

B. Fabricación de ácido \angle 5-bencil-1,3,4-oxadiazolona(2)/diatoxi-tiofosfórico.

30

Se añade una disolución de 3,8 gs. (0,05 moles)

de 5-bencil-1,3,4-oxadiazolona en 50 ml. de metanol a una disolución de 1,15 gr. de sodio (0,05 át. g.) en 30 ml. de metanol. La mezcla es evaporada a sequedad bajo vacío de la trompa de agua y el residuo seco suspendido en 100 ml. de acetonitrilo anhidro, después de lo cual son añadidos 9,4 gr. de cloruro de dietoxitiofosforilo. El total se hierve durante 3 horas.

Después de enfriar, la mezcla de la reacción se disuelve en 200 ml. de éter y se transfiere a un embudo de separación, seguido de lavado con agua, una disolución de sosa al 5 % fría y de nuevo con agua hasta neutralidad. La disolución etérea se seca sobre sulfato sódico y luego se evapora a sequedad. El aceite residual se disuelve en una mezcla consistente en aproximadamente 3 partes de éter de petróleo (40° a 60°) y una parte de éter. La disolución se filtra a través de norita y se evapora el disolvente. Rendimiento 13 gr. (80 %) de un aceite incoloro.

Análisis:

calculado:	C 47,55 %	encontrado:	C 46,91 %
	H 5,22 %		H 5,53 %
	S 9,77 %		S 10,06 %

V. Fabricación de ácido 5-(p-clorofenil)-1,3,4-oxadiazolona(2)bis(dimetilamido)fosfórico.

A. Fabricación de 5-(p-clorofenil)1,3,4-oxadiazolona(2).

17 gr. de p-clorobenzoilhidrazina son suspendi-

dos en 200 ml. de acetonitrilo anhidro, donde después son introducidos 12 gs. de fosgeno mientras se agita y se enfría por medio de hielo dentro de un periodo de aproximadamente $\frac{1}{2}$ hora. Después de que el fosgeno ha sido introducido completamente se agita además durante 1 hora.

Seguidamente se añaden cuidadosamente 100 ml. de agua a la mezcla de reacción. El depósito producido es separado por succión, lavado con agua y secado. Rendimiento 18 gs. (94 %). Punto de fusión 227° Koffler.

B. Fabricación de ácido 5-(p-clorofenil)-1,3,4-oxadiazolona(2)bis(dimetilamido)fosfórico.

Una disolución de 5,9 gs. de 5-(p-clorofenil)-oxadiazolona-1,3,4- en metanol se añade a una disolución de 0,69 gs. (0,03 át.g.) de sodio en aproximadamente 30 ml. de metanol. La solución resultante es evaporada a sequedad y la sal sódica seca suspendida en aproximadamente 50 ml. de acetonitrilo anhidro, después de lo cual son añadidos 5,1 gs. de cloruro de bis(dimetilamido) fosforilo. La mezcla se hierve durante 1 hora, luego se filtra y seguidamente se evapora a sequedad. La sustancia sólida residual es recristalizada a partir de benceno. Rendimiento 7,5 gs. (76 %). Punto de fusión 159° Koffler.

VI. Fabricación de ácido 5-pentil-1,3,4-oxadiazolona(2)diatoxi-fosfórico.

El producto inicial, 5-pentil-1,3,4-oxadiazolona(2), para la fabricación del compuesto de fosforo arri

ba mencionado es obtenido de la misma manera que se describió en el ejemplo IA.

5 4,7 gs. (0,03 moles) de 5-pentil-1,3,4-oxadiazolona(2) son añadidos a una disolución de 0,69 gs. de sodio en aproximadamente 30 ml. de metanol. La disolución se evapora a sequedad y la sal sódica seca resultante se suspende en 50 ml. de acetonitrilo anhidro, después de lo cual son añadidos 5,2 gs. de cloruro de dietoxifosforilo. La mezcla se hierve durante 1 hora y, después de enfriar, 10 se disuelve en éter. La solución etérea se lava sucesivamente con agua, una disolución sódica al 5 % fría y de nuevo con agua hasta que la solución es neutra. Después de secar, se evapora el éter y el aceite residual se disuelve en éter de petróleo. La disolución seguidamente se filtra a través de norita y se evapora el disolvente. 15 Rendimiento 8 gs. (91 %) de un aceite incoloro.

Análisis:

20 Encontrado: C 44,28 % Calculado: C 45,20 %
H H 7,24 %

VII. Fabricación de ácido 5-metil-1,3,4-oxadiazolona(2)/dietoxitiofosfórico.

25 A. Fabricación de 5-metil-1,3,4-oxadiazolona(2).

30 Una mezcla que consiste en 17 ml. de tiosfogeno y 60 ml. de éter se añade gota a gota dentro de aproximadamente ½ hora mientras que se agita y se enfría por me-

5 dio de hielo en una disolución que consiste en 15 gs. - -
(0,02 moles) de acethidrazida en 200 ml. de agua. La mez-
cla resultante se agita durante 20 horas. Una cantidad -
pequeña de sustancia sólida se separa. Después de la fil-
tración, las capas combinadas éter-agua son evaporadas -
bajo vacío a la trompa de agua. La temperatura del baño
se mantiene aproximadamente a 60°C.

10 El residuo es cristalizado a partir de bence- -
no. Rendimiento 7 gs. (30 %). Punto de fusión 73° Ko-
ffler.

B. Fabricación de ácido \angle 5-metil-1,3,4-oxa-
diazoltiona(2) γ dietoxitiofosfórico.

15 3,5 gs. de 5-metil-oxadiazoltiona-1,3,4- (0,03
moles) son añadidos a una disolución de 0,69 gs. (0,03 -
át.g.) de sodio en aproximadamente 30 ml. de metanol. -
La solución se evapora a sequedad y la sal sódica seca -
se suspende en aproximadamente 50 ml. de acetonitrilo an-
hídrico, después de lo cual son añadidos 5,7 gs. de cloruro
20 de dietoxitiofosforilo. La mezcla es agitada a la tempe-
ratura ambiente durante 20 horas y luego se disuelve en -
éter. La disolución etérea se lava sucesivamente con - -
agua, una disolución de sosa al 5 % fría y de nuevo con -
agua hasta neutralidad. Después de secar sobre sulfato -
25 sódico, se evapora el éter, se disuelve el aceite resi- -
dual en una mezcla de éter y petróleo (1:1) y luego se pu-
rifica cromatográficamente. Rendimiento 3 gs. (40 %).

30 VIII. Fabricación de ácido \angle 5-fenil-1,3,4-tiadiazo-

lona(2) 7 dietoxitiofosfórico.

5 A. Fabricación de 5-fenil-1,3,4-tiadiazolona
(2). 6,4 gs. (0,03 moles) de ácido tiobenzotioscético
y 3,4 gs. de semicarbazida HCl son disueltos en 100 ml. -
de NaOH 1N a 0° C. La disolución resultante se mantiene
a una temperatura de 0° C durante 20 horas y luego se aci-
difica con ácido clorhídrico 2N. El depósito que resulta
10 es separado por succión, lavado con agua y, después de se-
car, ciclado por calentamiento a aproximadamente 180° C -
durante 5 minutos.

El producto que resulta es recristalizado a par-
tir de un poco de alcohol. Rendimiento 3,5 gs. (56 %). -
Punto de fusión 146° Koffler.

15 B. Fabricación de ácido [5-fenil-1,3,4-tia-
diazolona(2) 7 dietoxitiofosfórico. 3,6 gs. (0,02 moles)-
de 5-fenil-1,3,4-tiadiazolona(2) son añadidos a una diso-
lución de 0,46 gs. de sodio en aproximadamente 30 ml. de
20 metanol. La disolución que resulta es evaporada a seque-
dad y el residuo seco suspendido en 30 ml. de acetonitri-
lo anhidro, después de lo cual son añadidos 3,2 ml. (3,8
gs.) de cloruro de dietoxitiofosforilo. El total se hier-
ve durante 3 horas.

25 Después de enfriar, la mezcla de la reacción se
disuelve en éter y se lava sucesivamente con agua, una -
disolución de sosa al 5 % fría y de nuevo con agua hasta
neutralidad. Después de secar y de la evaporación del -
éter, son obtenidos 5 gs. (81 %) de un aceite totalmente
30 incoloro.

IX. Fabricación de aceite miscible.

De los compuestos mencionados en las páginas 3 y 4, las sustancias 1, 2, 3 y 4 son preparadas en forma de aceites miscibles resolviendo 50 partes en peso de una de las sustancias, juntamente con 5 partes en peso de una mezcla (1:1) de alcoholfenolpoliglicol éter y dodecilsulfonato cálcico, en 45 partes en peso de xileno.

X. Fabricación de polvo humectable.

Los compuestos especificados en el ejemplo IX fueron preparados en forma de polvos humectables mezclando 25 partes en peso de cada sustancia con 40 partes en peso de "attaclay", 30 partes en peso de caolín, 2 partes en peso de oleil-N-metilaurato sódico y 3 partes en peso de lignisulfonato sódico.

Métodos de prueba.

Los compuestos fueron probados en el laboratorio por los métodos que se especifican a continuación. Varias disoluciones y suspensiones o emulsiones de prueba del compuesto activo fueron utilizadas en las cuales la concentración del material activo decrecía continuamente de acuerdo con las series 10^{-4} , $3 \cdot 10^{-5}$, 10^{-5} , $3 \cdot 10^{-6}$, -- 10^{-6} .

I. Pruebas sobre representantes del orden de insectos Dípteros.

a. Musca domestica (mosca doméstica) adulta.

5

10

15

Un ml. de una disolución o suspensión acetónica de prueba que tiene la concentración deseada de la sustancia activa es transferida a una caja de Petri de 9 cm. de diámetro. Después de la evaporación del disolvente, 5 moscas macho y 5 moscas hembra de tres a cuatro días de edad fueron introducidas en la caja de Petri. La caja se mantiene a la temperatura ambiente y es colocada boca abajo para evitar que las moscas derribadas estén en contacto constantemente con la película de insecticida. Después de 24 horas se determina el porcentaje de mortalidad, teniendo en cuenta la mortalidad natural de acuerdo con Abbott. La prueba se lleva a cabo por triplicado.

b. Musca domestica, larva.

20

25

30

15 ml. de un agar comestible que contiene entre otras cosas 2 % de agar, 8 % de leche en polvo y 8 % de maltosa y en el que el compuesto activo está dispersado en la concentración deseada son transferidos a un recipiente de plástico.

La capa de agar es inoculada con 20 gorgojos o larvas de 1 día de edad cada uno y a continuación cubiertos con 2 cc de serrín mojado. Los recipientes de plástico son cerrados por la parte superior y mantenidos a una temperatura de 25° C a un grado de humedad relativa de ---

5 60 % a 70 %. Después de 14 días, cuando los animales no tratados se han convertido en adultos, se determina el porcentaje de mortalidad, teniendo en cuenta la mortalidad natural de acuerdo con Abbott. La prueba es llevada a cabo por triplicado.

c. Aedes aegypti (mosquito de fiebre amarilla). larva.

10 El compuesto activo es dispersado en agua en la concentración deseada, donde después es inoculada la dispersión acuosa con 20 larvas de 1 día de edad, del mosquito de fiebre amarilla y mantenida a una temperatura de 25° C. Las larvas son alimentadas con maltosa. Después
15 de 6 días, cuando los animales no tratados se han convertido en adultos, es determinado el porcentaje de mortalidad, teniendo en cuenta la mortalidad natural.

20 II. Prueba sobre representantes de la familia de insectos afídidos.

a. Aphis fabae (afís de haba). actividad residual.

25 Plantas de haba en tiestos son tratadas con una disolución o suspensión del compuesto de prueba en la concentración deseada. Las plantas se secan y luego se colocan en una caja de tal manera que los gorgojos depositados sobre las plantas no puedan perderse.

30 Finalmente, las plantas son infestadas con 10 -

gorgojos adultos jóvenes y mantenidas a una temperatura de 24° C en un grado de humedad relativa desde 60 % hasta 70 %. Después de 5 días, se determina la mortalidad.

5

b. Aphis fabae (afis de haba), actividad sistémica.

10

Se añade la cantidad necesaria de material activo, juntamente con la solución nutritiva, a plantas de haba que crecen en un cultivo de agua. Un día después de la adición del material activo las plantas son colocadas en una caja e infestadas con 10 gorgojos adultos jóvenes. Las plantas se mantienen a una temperatura de 24° C en un grado de humedad relativa desde 60 % hasta 70 %. Después de 5 días se determina la mortalidad.

15

III. Prueba de representantes del orden de insectos Coleópteros.

20

a. Leptinotarsa decemlineata (escarabajo del Colorado), larva.

25

Follaje de patata se sumerge en una disolución o suspensión de prueba que contiene el compuesto activo en la concentración deseada y luego se transfiere a tarros de vidrio. El follaje es secado y rodeado con una caja de tal manera que las larvas depositadas sobre el follaje no puedan escaparse, para ser finalmente infestado con 10 larvas. El follaje se mantiene a un grado de humedad relativa de 60 % a 70 % a una temperatura de 24°C

30

durante 5 días, después de lo cual se determina el porcentaje de mortalidad, teniendo en cuenta la mortalidad natural. La prueba es llevada a cabo por triplicado.

5

IV. Prueba sobre representantes del orden de insectos Lepidópteros.

a. Pieris brassica (mariposa de la col), larva.

10

Plantas de coliflor se sumergen en una disolución o suspensión de prueba que contiene el material activo en la concentración deseada y luego son transferidas a tarros de vidrio. Después de secar, las plantas son rotadas con una caja para evitar que las orugas depositadas en las plantas se escapen. Finalmente las plantas son infestadas con 10 orugas y mantenidas en un grado de humedad desde 50 % hasta 70 % a una temperatura de 24°C durante 5 días.

15

20

La prueba es llevada a cabo por triplicado. El porcentaje de mortalidad se determina con una corrección por la mortalidad natural de acuerdo con Abbott.

25

V. Prueba de representantes de Acáridos, familia Tetranychidos (araña roja).

A. Tetranychus cinnabarinus, adulta.

30

Plantas de judía en tiestos (judías francesas) mostrando 2 hojas bien desarrolladas son sumergidas en una

5 disolución o suspensión de prueba que contiene el compues-
to activo en la concentración deseada. Las jomas se se-
can y son provistas de una pequeña caja de plástico den-
tro de la cual son introducidas 10 gorgojos hembra jóve-
nes. Las plantas son mantenidas a una temperatura de --
24° C en un grado de humedad de 60 % hasta 70 % durante --
5 días después de lo cual se determina la mortalidad, te-
niendo en cuenta la mortalidad natural. La prueba es lle-
vada a cabo por triplicado.

10

b. Tetranychus cinnabarinus, prueba ovoida.

Series A:

15 Pequeñas cajas de plástico que contienen 7 u 8
animales hembra juvenes se colocan sobre las hojas de --
plantas de judía en tiestos (judías francesas). Después
de 2 días, las cajas con los animales se separan y se --
cuentan los huevos depositados. Las plantas se sumergen
entonces en una disolución o suspensión de prueba que con-
20 tiene el material activo en la concentración deseada y se
mantiene a una temperatura de 24° C a un grado de humedad
desde 60 % hasta 70 %. Cada prueba se lleva a cabo por --
sextuplicado. Diez días después de la infestación se de-
termina el porcentaje de mortalidad con una corrección --
25 por la mortalidad natural.

Series B:

30 Las plantas de las series B son tratadas con la
disolución de prueba y secadas, después de lo cual deja --

que se depositen los huevos sobre el residuo seco del material activo.

El tratamiento de las plantas B es por lo demás semejante al de las plantas A.

5

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, el 16 de octubre de 1.967, bajo el número -- 67 14053, se acoge a los beneficios del artículo 51 del -- vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial

10

- REIVINDICACIONES -

15

20

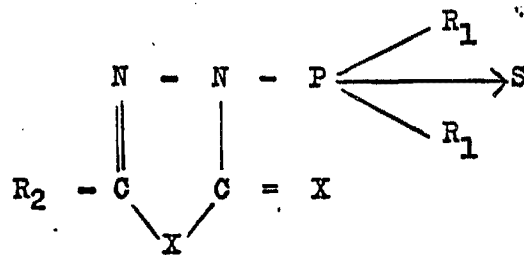
Los puntos de Invención, propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención, en España, por VEINTE años, son los siguientes:

25

1.- Un método de preparar una composición para combatir insectos y acáridos, caracterizado porque se mezcla con vehículos líquidos o sólidos un compuesto de la fórmula general

30

5



10

15

20

25

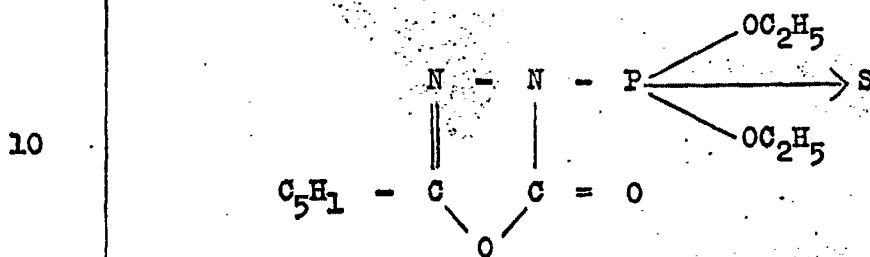
30

en la cual X es un átomo de oxígeno o un átomo de azufre; R₁ es un grupo alcoxi o un grupo alcohilitio que tiene cada uno de 1 a 5 átomos de carbono, un grupo amino, un grupo alcohilamino que tiene de 1 a 5 átomos de carbono o un grupo dialcohilamino, conteniendo cada grupo alcoholo de 1 a 5 átomos de carbono, y R₂ es un átomo de hidrógeno, un grupo alcoholo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo fenilo sustituido o no sustituido, un grupo tiofeno, un grupo fenilalcoholo sustituido o no sustituido que tiene de 7 a 10 átomos de carbono, un grupo alcoholo cíclico o un grupo -COOAlc. en el que Alc. representa un grupo alcoholo que contiene de 1 a 5 átomos de carbono, en calidad de ingrediente activo.

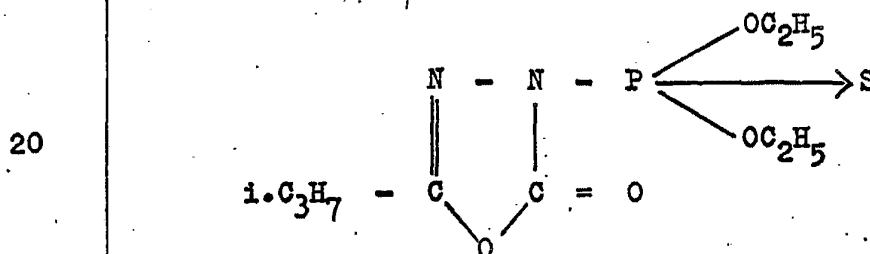
2.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque el ingrediente activo es un compuesto de la fórmula

en la cual R₂ es un átomo de hidrógeno, un grupo alcoholo que contiene de 1 a 5 átomos de carbono o un grupo bencilo.

5 4.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque el ingrediente activo es un compuesto de la fórmula



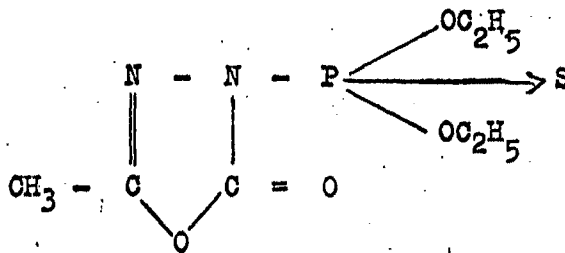
15 5.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque el ingrediente activo es un compuesto de la fórmula



25 6.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque el ingrediente activo es un compuesto de la fórmula

30

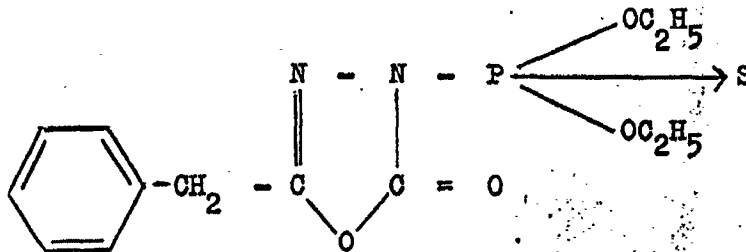
5



10

7.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque el ingrediente activo es un compuesto de la fórmula

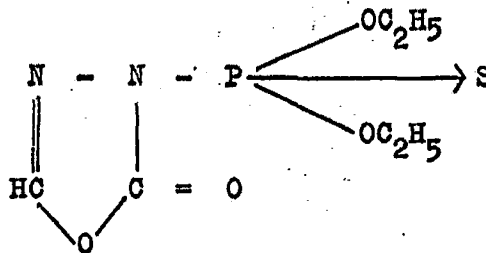
15



20

8.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque el ingrediente activo es un compuesto de la fórmula

25



30

9.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se combina el ingrediente activo con uno o más compuestos biocidas

conocido.

10.- Un método de preparar una composición pa
ra combatir insectos y acáridos.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-
tecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y seis hojas es-
critas a máquina por una sola cara.

10 Madrid, 1^o DIC. 1969

P.A.

15 
Alberto de Eizaburu
Por Poder

20

25

30