

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE C07 A01
SUBCLASE B N

P - 44.387

Pos-21143

Sumitomo

378183

378 183



Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por 20 años

a nombre de SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LTD.

entidad / ~~de nacionalidad~~ japonesa

con domicilio en 15, Kitahama-5-chome, Higashi-ku, Osaka,
Japón

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR DERIVADOS DE TIOFENO"
(Clase Internacional C07d A01n)

378 183



El presente invento se refiere a nuevos derivados de tiofeno, más particularmente a nuevos ciclopropanocarboxilatos de 5-propargil-tenilo que tienen actividades insecticidas, y a un procedimiento para su producción.

5 El presente invento se refiere también a una composición que contiene dichos derivados de tiofeno.

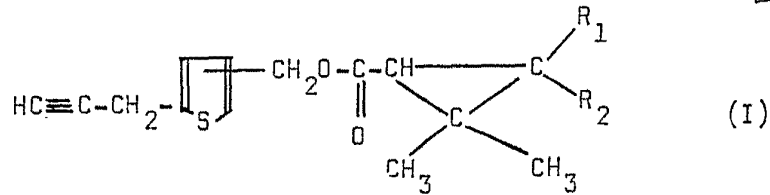
El presente invento se refiere además a nuevos derivados de 5-propargiltenilo que pueden ser utilizados en calidad de materiales de partida para la producción de dichos derivados de tiofeno, y a un procedimiento para su producción.

Entre los insecticidas actualmente utilizados, ninguno se puede comparar con los extractos de pelitre, incluyendo la piretrina o la aletrina sintética que es un homólogo de ésta, en el hecho de que se puede utilizar sin reparos debido a su inocuidad para mamíferos y ganado, a pesar de su efecto inmediato. Sin embargo, los extractos de pelitre y sus homólogos son relativamente costosos, y tienen una utilización bastante limitada a pesar de su excelente utilidad.

Después de estudiar la obtención de nuevos ésteres eficaces, los inventores han encontrado un nuevo tipo de ésteres que es notablemente excelente en cuanto a la actividad insecticida comparado con la piretrina y sus homólogos arriba citados y que se prepara con bajo costo. De este modo, se ha desarrollado el presente invento.

De acuerdo con el presente invento, se proporcionan nuevos derivados de tiofeno, teniendo dichos derivados la fórmula

378 183



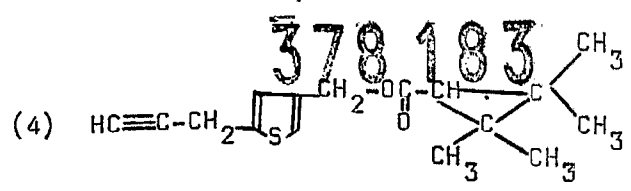
en que R_1 es un átomo de hidrógeno o grupo metilo, y R_2 es un grupo metilo, un grupo 2-metil-1-propenilo o un grupo 2-metoxi-carbonil-1-propenilo cuando R_1 es un átomo de hidrógeno, y R_2 es un grupo metilo cuando R_1 es un grupo metilo.

Se apreciará que los nuevos derivados de fórmula (I) incluyen, naturalmente, isómeros ópticamente activos, que aparecen debido a los átomos de carbono asimétricos posiblemente presentes en el resto de ácido carboxílico, tal como el radical d-trans-crisantemo-monocarboxílico.

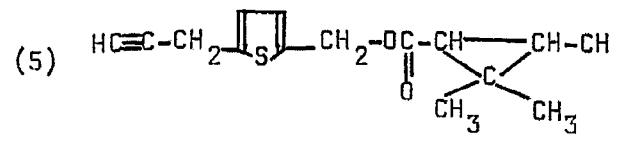
Entre los derivados representados por la fórmula (I), los especialmente útiles, que no son limitativos del presente invento, están enumerados a continuación:

Compuesto

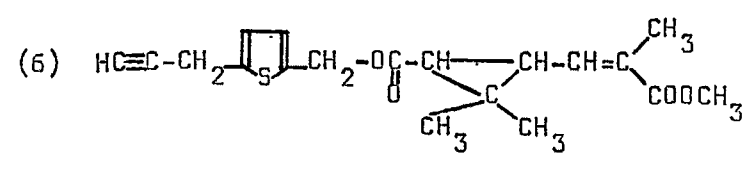
- | 15 | Nº | Estructura |
|-----|----|---|
| (1) | | $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{[S]}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ |
| | | Crisantemato de 5-propargil-2-tenilo, $n_D^{25} = 1,5292$ |
| (2) | | $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{[S]}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ |
| | | Crisantemato de 5-propargil-3-tenilo, $n_D^{25} = 1,5264$ |
| (3) | | $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{[S]}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ |
| | | 2,2,3,3-tetrametilciclopropanocarboxilato de 5'-propargil-2'-tenilo, $n_D^{25} = 1,5249$ |



2,2,3,3-tetrametilciclopropanocarboxilato de 5'-propargil-3'-tenilo, $n_D^{25} = 1,5220$.



2,2,3-trimetilciclopropanocarboxilato de 5'-propargil-2'-tenilo, $n_D^{25} = 1,5256$.



Piretrato de 5-propargil-2-tenilo $n_D^{25} = 1,5411$.

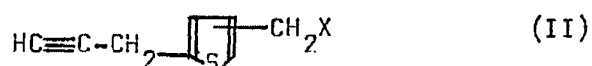
Los derivados de tiofeno de fórmula (I) tienen una excelente actividad para matar insectos tales como moscas, mosquitos, cucarachas y similares, y pueden ser utilizados como composiciones insecticidas no solo en un amplio espectro en la evitación de epidemias sino también para reprimir insectos perjudiciales para cereales almacenados, para la agricultura, especialmente para plantas de cosecha antes de ser cosechadas, la horticultura doméstica, el cultivo en invernaderos, y el envasado de alimentos, sin reparos, debido a su baja toxicidad.

378 183

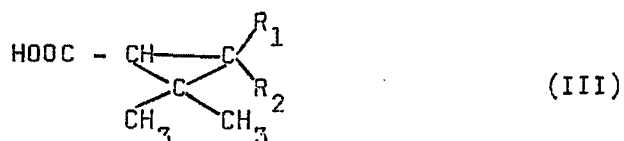
14



Los derivados de tiofeno de fórmula (I) han sido preparados por primera vez por los presentes inventores, y se obtienen con facilidad y con buen rendimiento, por ejemplo, por el método que comprende hacer reaccionar un derivado de tenilo representado por la fórmula



en que X es un grupo hidroxilo o un átomo de halógeno, con un ácido ciclopropanocarboxílico de la fórmula



en que R_1 y R_2 son igual como se han definido anteriormente, o sus derivados reactivos, en la presencia de agentes auxiliares de la reacción apropiados, si es necesario.

El derivado de tenilo de fórmula (II) utilizado en el método del presente invento es seleccionado en una relación o proporción con el otro reactivo, ácido ciclopropanocarboxílico y sus derivados reactivos de fórmula (III) tal que se hace posible que sea sometido a esterificación. Los derivados reactivos del ácido carboxílico de fórmula (III) significan correspondientes halogenuros de ácido,

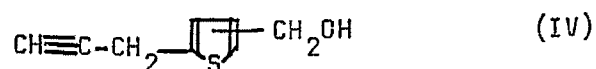
378 183



anhídridos de ácido, ésteres de alcohol inferior, o sales.
La siguiente descripción explicará más particularmente el
método de la preparación de los ésteres de ácido ciclopro-
panocarboxílico de fórmula (I) de acuerdo con el presente
5 invento.

La primera realización del método consiste en
obtener el éster buscado haciendo reaccionar, en calidad
de derivado de tenilo, un alcohol de la fórmula

10



con el ácido ciclopropanocarboxílico de la fórmula (III),
15 o con un halogenuro de ácido o un anhídrido de ácido del
mismo. Cuando se utiliza el ácido propiamente dicho, la
reacción está completa bajo la condición de deshidratación.
Así, la reacción se puede llevar a cabo en un disolvente
inerte, tal como benceno, éter de petróleo, que contiene
20 un agente deshidratante tal como dicitclohexilcarbodiimida,
con o sin calentamiento.

Cuando se utiliza el halogenuro de ácido, la
reacción se lleva a cabo bien a la temperatura ambiente
en la presencia de una amina terciaria orgánica tal como
25 piridina, trietilamina y similares, en calidad de agente
de eliminación de halogenuro de hidrógeno. El halogenuro
de ácido utilizado puede ser cualquiera, pero se utilizan
usualmente cloruros de ácido. En la reacción, es preferi-
ble la utilización de disolventes para permitir que la
30 reacción transcurra con facilidad, y se utiliza preferi-

378 183

14

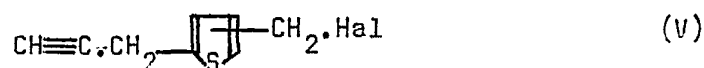


blemente un disolvente inerte tal como benceno, tolueno y bencina de petróleo.

5 Cuando se utiliza el anhídrido de ácido en calidad de reactivo, la reacción puede desarrollarse bien sin ningún agente auxiliar de la reacción, a la temperatura ambiente, para formar el éster de fórmula (I) buscado. El calentamiento del sistema de reacción y la utilización de disolventes son favorables para permitir que la reacción se desarrolle con facilidad, pero no son siempre indispen-
10 sables.

La segunda realización del procedimiento de acuerdo con el presente invento consiste en preparar el éster de fórmula (I) buscado a partir de halogenuros de tenilo de la fórmula

15

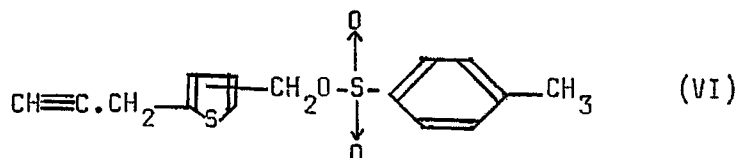


20 en que Hal es un átomo de halógeno. El otro reactivo lo constituyen las sales del ácido carboxílico de fórmula (III) con metales alcalinos o aminas terciarias, las cuales se pueden formar en la reacción añadiendo las bases correspondientes que forman tales sales a la mezcla de re-
25 acción. La reacción se lleva a cabo preferiblemente en presencia de un disolvente inerte tal como benceno, acetona y similares a una temperatura del punto de ebullición de los disolventes o a una inferior para permitir que se desarrolle la reacción. Entre los átomos de halógeno
30 representados por Hal en la fórmula (V), son normales en



general los átomos de cloro o de bromo, pero se pueden seleccionar opcionalmente otros átomos de halógeno.

La tercera realización del método de acuerdo con el presente invento consiste en obtener el éster de fórmula (I) buscado, a partir de tosilatos de tenilo de la fórmula



En este caso, el otro reactivo es el mismo que se utiliza en la segunda realización, y las condiciones de reacción son también las mismas que las que se utilizan allí.

El ácido ciclopropanocarboxílico de la fórmula (III), utilizado como reactivo de acuerdo con el presente invento, puede ser preparado por procedimientos ya conocidos y, si es necesario, puede ser convertido en cualquiera de los derivados reactivos de acuerdo con métodos bien conocidos.

Se apreciará que el ácido ciclopropanocarboxílico de fórmula (III) y sus derivados pueden incluir isómeros ópticamente activos tales como ácido d-trans-crisantémico y sus derivados reactivos.

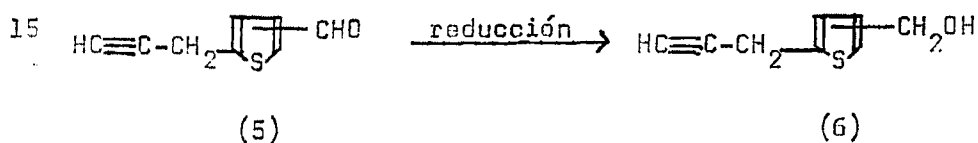
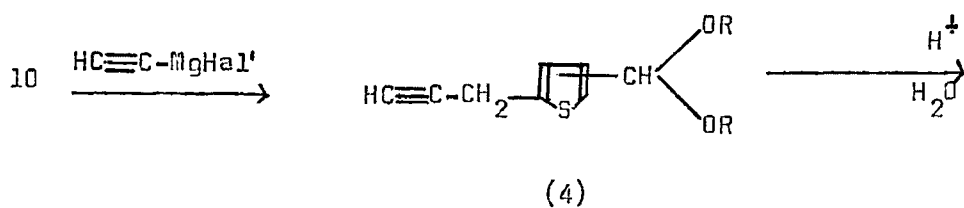
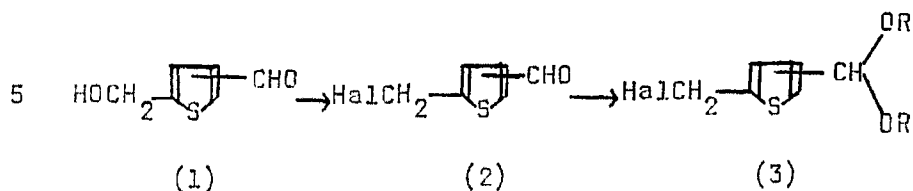
Los derivados de tenilo de fórmula (II) son nuevos compuestos, y por lo tanto el presente invento se refiere también a los derivados de tenilo de fórmula (II) y a un procedimiento para su producción. Los alcoholes

378 183

14 MAY 1970



tenílicos de fórmula (II) se obtienen por el siguiente curso de síntesis



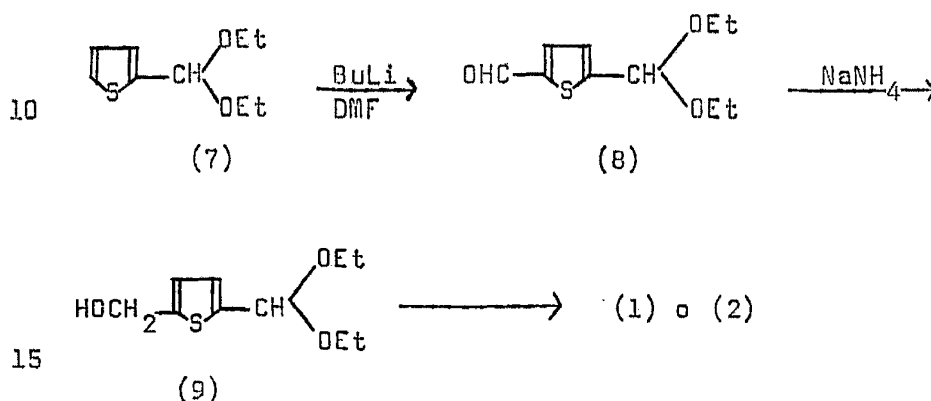
20 en que Hal y Hal' son átomos de halógeno, y R es un grupo alcohilo inferior o los dos radicales R pueden estar unidos entre sí para formar un grupo alcohileno inferior.

25 Cuando los derivados de tenilo son sometidos a reacción de esterificación con los componentes ácidos de los denominados piretroides (homólogos de piretrina), tales como ácido crisantémico y similares, se pueden obtener piretroides sintéticos que tienen unos efectos insecticidas tan marcados como varias veces el efecto de la piretrina y aletrina convencionales, cuando son aplicados

30 del mismo modo a mosquitos y moscas.



El aldehído-alcohol de fórmula (1), por ejemplo el 5-hidroximetil-2-tenaldehído, que es el material de partida empleado en el procedimiento arriba mencionado, puede obtenerse de acuerdo con la ecuación de reacción abajo indicada, tal como se describe por Ya. L. Gol'dfarb y otros en C.A. 60, 9227.



Ya L. Gol'dfarb y otros mostraron en C.A., 61,
 20 629 que el 5-halometil-tenaldehído de la fórmula (2) se sintetiza haciendo reaccionar 2-tenaldehído con dicloro-
 dimetiléter en presencia de un catalizador de cloruro de aluminio. Esta sustancia, sin embargo, está contenida en
 el producto de reacción en una cantidad de solo 33%, y no
 25 ha sido aislada. Todos los compuestos situados después de la fórmula (3) es decir los 5-halometil-tenaldehído-aceta-
 les (3), los 5-propargil-tenaldehído-acetales (4), los 5-
 propargil-tenaldehídos (5), los 5-propargil-tenil-alcoholes (6) y el halogenuro de 5-propargil-tenilo, son nuevos com-
 30 puestos desconocidos en la bibliografía.

378 183



Las reacciones de la ecuación arriba mencionada se explican de modo sucesivo más abajo.

El halometil-tenaldehido de la fórmula (2) se obtiene halogenando el 5-hidroximetil-tenaldehido (1) con un agente halogenante normal tal como, por ejemplo, cloruro de tionilo, oxiclорuro de fósforo, tricloruro de fósforo, tribromuro de fósforo, cloruro de hidrógeno o bromuro de hidrógeno. Cuando el 5-hidroximetil-tenaldehido-acetal de la fórmula (9) se utiliza como material de partida, es hidrolizado para obtener el aldehido (1), que después puede ser halogenado con ácido halohídrico concentrado, sin ser aislado sino en la forma de una solución acuosa.

El 5-halometil-acetal de la fórmula (3) puede obtenerse con facilidad haciendo reaccionar el 5-halometil-tenaldehido de la fórmula (2) con un alcohol y una cantidad en exceso de un ortoformiato de alcohol inferior en presencia o en la ausencia de un catalizador ácido, preferiblemente por debajo de la temperatura ambiente.

El 5-propargil-tenaldehido-acetal de la fórmula (4) puede obtenerse con un rendimiento tan favorable como en el caso del derivado de furano, que está informado por Ferdinand Bohlmann y otros en chem. Ber., 98, 2602 (1965) haciendo reaccionar el 5-halometil-tenaldehido-acetal de la fórmula (3) con un reactivo de Grignard que tiene la fórmula $\text{CH}\equiv\text{C.MgHal}'$ en que Hal' es un halógeno, que es preparado, por ejemplo, de acuerdo con el método de E.R.H. Jones y otros, descrito en J.C.S., 1956, 4765, en presencia de una pequeña cantidad de un catalizador tal como cloruro cuproso y similares. Cuando este acetal (4) es tratado de acuerdo con una reacción de regeneración de aldehido normal,

378 183



es decir en una solución diluída y acuosa de ácido mineral o similar, el aldehído de la fórmula (5) puede obtenerse de modo cuantitativo a la temperatura ambiente. El aldehído (5) así obtenido es sometido a reacción de reducción para obtener el tenil-alcohol de la fórmula (6) buscado. En calidad de agentes reductores, se utilizan frecuentemente compuestos de boro-hidruro, tales como borohidruro de sodio, borohidruro de litio, borohidruro de potasio y diboranos. En calidad de disolventes, se pueden utilizar agua y disolventes orgánicos polares tales como alcoholes inferiores, dioxano y tetrahidrofurano, solos o en mezcla. La temperatura de reacción es adecuadamente una temperatura tan baja como una que es inferior a la temperatura ambiente. La adopción de temperaturas tan elevadas como una por encima de 100°C no es deseable, a causa de que se efectúa la reducción del triple enlace a doble enlace. Además, la adición de álcalis deberá evitarse de modo estricto, dado que incluso un álcali tan débil como carbonato de sodio provoca la isomerización del triple enlace a alenos.

El tenil-alcohol puede ser convertido con facilidad en su halogenuro por las reacciones de halogenación convencionales.

En preparación de composiciones insecticidas, los nuevos ésteres de fórmula (I) pueden ser formulados a cualesquiera formas deseadas de pulverizaciones oleosas, concentrados emulsificables, polvos para espolvorear, polvos humectables, aerosoles, tiras para mosquitos, fumigantes, gránulos, cebos y polvos para espolvorear o preparados sólidos atrayentes de acuerdo con métodos conocidos en la técnica, utilizando agentes auxiliares y/o vehículos

378 183

14



para composiciones insecticidas normales.

Se puede aumentar la actividad de las composiciones insecticidas así formadas si éstas se utilizan en mezclas con un agente sinérgico para piretroides tales como

5 3,4-metilendioxi-6-propilbencilbutildietilenglicoléter (citado a continuación como "piperonilbutóxido"), 1,2-metilendioxi-4- $\sqrt{2}$ -(octilsulfinil)-propil $\sqrt{7}$ -benceno (citado a continuación como "sulfóxido"), 4-(3,4-metilendioxi-fenil)-5-metil-1,3-dioxano (citado como "sufroxano"), N-(2-

10 etilhexil)-bíciclo $\sqrt{2,2,1}$ -hepta-5-eno-2,3-dicarboximida (citado a continuación como "MGK-264", nombre comercial registrado de dichas imidas producidas por McRolin Gormley King Co.), N-(4-pentilnil)-ftalimida o n-propil- O propargil-

15 genil-fosfonato (citado a continuación como NIA-16.388). Cuando los presentes compuestos son formulados a la forma de tiras para mosquitos, la actividad puede ser aumentada por incorporación de un aditivo conocido para ello, tal como ácido tereftálico o ácido isoftálico y butihidroxi-

20 tolueno (citado como "BHT"). Además, los presentes compuestos pueden ser formulados a composiciones de uso universal incorporando otros ingredientes activos, tales como piretroides, por ejemplo, extractos de piretro, aletrina, crisantemato de 3,4,5,6-tetrahidroftalimidometilo (citado a continuación como "Phthalthrin"), crisantemato de

25 5-bencil-3-furil-metilo (citado como "Chryaron", que es una marca comercial de Sumitomo Chemical Co., Ltd.), insecticidas orgánicos clorados, por ejemplo diclorodifenil-triclorometano (citado como "DDT"), hexacloruro de benceno, citado como BHC) y metoxicloro; insecticidas de

30 fósforo orgánicos, por ejemplo O,O-dimetil-O-(3-metil-4-ni-



trofenil) fosforotricato (citado a continuación como "Fenitrothion"), O,O-dimetil-O-(2,2-diclorovinil)-fosfato, (citado como "DDVP"); insecticidas del tipo de carbamato, por ejemplo 1-naftil-N-metilcarbamato y 3,4-xilil-N-metilcarbamato; u otros insecticidas, fungicidas, acaricidas, herbicidas, fertilizantes u otros productos químicos agrícolas.

El presente invento será ilustrado más particularmente por los siguientes ejemplos, que no deberán restringir el invento, definido en las reivindicaciones siguientes:

Ejemplos 1 a 6.

Producción de los derivados de tiofeno.

Los derivados de tiofeno del presente invento mostrados en la tabla 1 fueron producidos por procedimientos normales, representados cada uno por A, B, C y D, siguientes:

Procedimiento A: La reacción del alcohol tenílico de la fórmula (6) y el halogenuro de ácido carboxílico.

Una solución de 0,05 moles de alcohol en 3 veces su volumen de benceno anhidro es cargada con 0,07 moles de piridina. A esta solución se añade una solución de 0,053 moles del cloruro de ácido carboxílico en 3 veces su volumen de benceno anhidro, con lo que tiene lugar una reacción exotérmica. Después de dejar reposar durante la noche en un recipiente cerrado de modo hermético, la solución mezclada es cargada con una pequeña cantidad de agua para disolver un precipitado de clorhidrato de piridina, y la capa acuosa es separada. La capa orgánica es



378 183

lavada sucesivamente con una solución acuosa al 5% de ácido clorhídrico y con una solución acuosa saturada de cloruro de sodio, y es secada sobre sulfato de sodio anhidro. Después de estos, el benceno es eliminado por destilación, y el residuo es destilado bajo presión reducida para obtener el producto deseado en la forma de aceite de color amarillo pálido.

B. Procedimiento de acuerdo con la reacción de los halogenuros de tenilo con los ácidos carboxílicos:

Una mezcla que comprende 0,05 moles del halogenuro y 0,06 moles del ácido carboxílico es disuelta en 3 veces su volumen de acetona y la solución es mantenida a 15-20°C. A esta solución se añade gradualmente, gota a gota, una solución de 0,06 moles de trietilamina en 3 veces su volumen de acetona. Después de completar la adición gota a gota, la solución mezclada es calentada a reflujo durante 2 horas para terminar la reacción. Después de enfriar el líquido de reacción, el clorhidrato de trietilamina depositado es separado por filtración, y la acetona es eliminada por destilación desde el filtrado. El residuo es disuelto en 3 veces su volumen de tolueno, y la solución es sometida al mismo tratamiento posterior que en el procedimiento operativo normal A para obtener el producto deseado.

C. Procedimiento de acuerdo con la reacción de los tenil-alcoholes con los anhídridos de ácido carboxílico:

A una solución de 0,05 moles de alcohol en 3 veces su volumen de tolueno se añaden 0,05 moles del anhídrido de ácido carboxílico (sintetizado a partir del ácido

378 183

14 MAY 1970



carboxílico y de ácido acético anhídrido. La mezcla es hecha reaccionar a 100°C durante 3 horas y después es enfriada. Subsiguientemente, el líquido de reacción es liberado del disolvente por destilación y después es sometido a destilación a presión reducida para recuperar el ácido carboxílico destilado en calidad de destilado inicial y, después de esto, se recupera el producto deseado.

D. Procedimiento de acuerdo con la reacción de deshidratación de los tenil-alcoholes con los ácidos carboxílicos.

Una mezcla que comprende 0,05 moles de alcohol y 0,05 moles del ácido carboxílico es disuelta en 3 veces su volumen de benceno. A esta solución se añaden 0,08 moles de díciclohexilcarbodiimida, y la mezcla resultante es dejada reposar durante la noche en un recipiente cerrado de modo hermético. Al día siguiente, la mezcla es calentada a reflujo durante 2 horas para terminar la reacción, y después es sometida al mismo tratamiento posterior que en el procedimiento operativo normal A para obtener el producto deseado.

Las reacciones se efectuaron de acuerdo con los procedimientos operativos normales arriba mencionados, para obtener los resultados indicados en la siguiente tabla:

378 183



Ejemplo Nº.	Derivado de tiofeno	Acido o sus derivados	Procedi- miento de reacción
1	Alcohol 5-propargil- 2-tenílico	Cloruro de ácido (\pm)- cis, trans-crisanté- mico	A
2	Alcohol 5-propargil- 3-tenílico	Anhídrido de ácido (\pm)- cis, trans-crisanté- mico	C
3	Cloruro de 5-propargil- 2-tenilo	Acido 2,2,3,3-tetrame- tilciclopropanocarbo- xílico	B
4	Alcohol 5-propargil- 3-tenílico	Cloruro de ácido 2,2, 3,3-tetrametilciclopro- panocarboxílico	A
5	Alcohol 5-propargil- 2-tenílico	Acido 2,2,3-trimetil- ciclopropanocarboxílico	D
6	Alcohol 5-propargil- 2-tenílico	Cloruro de ácido (\pm)- trans,trans-pirétrico	A

378 183



Ciclopropanocarboxilato de tenilo obtenido						
Nombre del Compuesto	Rendimiento (%)	Índice de refracción (n_D^{25})	Análisis elemental (%)			
			C	H	S	
Crisantemato de 5-propargil-2-tenilo	91	1,5292	Encontrado	71,5	7,3	10,6
			Calculado	71,5	7,3	10,6
(para $C_{18}H_{22}O_2S$)						
Crisantemato de 5-propargil-3-tenilo	88	1,5264	Encontrado	71,3	7,4	10,4
			Calculado	71,5	7,3	10,6
(para $C_{18}H_{22}O_2S$)						
2,2,3,3-tetrametilciclopropanocarboxilato de 5'-propargil-2'-tenilo	86	1,5249	Encontrado	69,5	7,5	11,5
			Calculado	69,5	7,3	11,6
(para $C_{16}H_{20}O_2S$)						
2,2,3,3-tetrametilciclopropanocarboxilato de 5'-propargil-3'-tenilo	90	1,5220	Encontrado	69,4	7,6	11,2
			Calculado	69,5	7,3	11,6
(para $C_{16}H_{20}O_2S$)						
2,2,3-trimetilciclopropanocarboxilato de 5'-propargil-2'-tenilo	85	1,5256	Encontrado	68,6	7,2	12,0
			Calculado	68,7	6,9	12,2
(para $C_{15}H_{18}O_2S$)						
Piretrato de 5-propargil-2-tenilo	88	1,5411	Encontrado	65,9	6,6	9,2
			Calculado	65,9	6,4	9,3
(para $C_{19}H_{22}O_4S$)						

378 183

74



Ejemplos 7 a 11.

Producción de los derivados de tenilo

Ejemplo.

Una mezcla que comprende 107 g del 5-hidroximetil-
5 2-tenaldehido-acetal (9) y 50 ml de una solución acuosa 0,1
N de ácido clorhídrico fue agitada a la temperatura ambien-
te durante varios minutos. A esta mezcla se añadieron gota
a gota con agitación, a la temperatura ambiente, 500 ml
de ácido clorhídrico concentrado, con lo que el líquido
10 adquirió un color rojo oscuro. Subsiguientemente, se ele-
vó gradualmente la temperatura del líquido y se mantuvo
en 50°C durante 2 horas. Pasado este tiempo, desapareció
el color rojo y el alquitrán producido precipitó en forma
de sólido. Después de enfriar, el líquido fue añadido a
15 agua helada, y el sólido fue separado por filtración y el
filtrado fue extraído con tetracloruro de carbono. El ex-
tracto fue lavado sucesivamente con una solución acuosa
de bicarbonato de sodio y con una solución acuosa satura-
da de cloruro de sodio, y después fue secado sobre sulfato
20 de sodio anhidro. Después de esto, el disolvente fue eli-
minado por destilación para obtener 51 g del 5-clorometil-
2-tenaldehido (2) en forma de un líquido de color pardo pá-
lido transparente.

25 I.R. puro 2800, 1676, 1530, 1463, 1046, 814,
max 766, 706, 670 cm.⁻¹

Ejemplo 8.

45,1 g del 5-clorometil-2-tenaldehido (2) obteni-
do en el Ejemplo 7 fueron mezclados a la temperatura am-
30 biente con 50 g de metanol y 50 g de ortoformiato de meti-



lo, y la mezcla fue dejada reposar a dicha temperatura durante 3 horas. Subsiguientemente, la mezcla fue vertida con agitación en 300 ml de una solución diluída acuosa de carbonato de sodio para terminar la reacción. El líquido
5 de reacción fue extraído con benceno, fue lavado con una solución acuosa saturada de cloruro de sodio, y después fue secado sobre carbonato de potasio. Después de esto, el disolvente fue eliminado por destilación para obtener el deseado acetal (3), $n_D^{25} = 1,5250$.

10

I.R. puro 1551, 900, 801, 695, 660 cm^{-1}
máx.

Ejemplo 9.

Una solución de bromuro de etilmagnesio preparada
15 a partir de 22 g de magnesio, 93 g de bromuro de etilo y 630 ml de tetrahidrofurano fue añadida gota a gota a 200 ml de tetrahidrofurano, al mismo tiempo que se introducía acetileno para mantener el sistema siempre en un estado con exceso de acetileno. La solución de bromuro de etilmagne-
20 sio resultante fue cargada con 1 g de cloruro cuproso y después con 55 g del acetal (3) obtenido en el Ejemplo 8, y la mezcla fue calentada a reflujo durante 2 horas. Después de eliminar el tetrahidrofurano en exceso por desti-
25 lación a presión reducida, la mezcla de reacción fue verti- da en 500 ml de una solución acuosa saturada de cloruro de amonio que contenía hielo, fue extraída con hexano, fue lavada con una solución acuosa saturada de cloruro de so-
dio, y después fue secada sobre sulfato de sodio anhidro. Después de esto, la mezcla de reacción fue liberada del
30 disolvente por destilación y después fue sometida a desti-

378 183

14 MA



lación para obtener 41 g del 5-propargil-2-tenaldehido-dimetil-acetal (4), p. de eb. 96°C/0,7 mm de Hg, $n_D^{23} = 1,5185$.

5 I.R. puro 3285, 1094, 1054, 807 cm^{-1}
máx.

Ejemplo 10.

A un líquido que comprendía 100 ml de metanol y 10 ml de ácido clorhídrico 0,1 N se añadieron a la temperatura ambiente 33 g del acetal (4) obtenido en el Ejemplo 9. Después de dejar reposar durante 30 minutos, el líquido fue cargado con una cantidad suficiente de agua para depositar una sustancia oleosa, fue extraído con éter, fue lavado con una solución saturada de cloruro de sodio y después fue secado sobre sulfato de sodio anhidro. Subsiguientemente, el líquido fue liberado del disolvente por destilación, y después fue sometido a destilación para obtener 20 g del 5-propargil-2-tenaldehido (5), p. de eb. 67°C/0,06 mm. de Hg., p. de f. 29-31°C, $n_D^{25} = 1,5873$.

20 I.R. nujol 3246, 1661, 1530, 1462, 1040, 813 cm^{-1}
max

Ejemplo 11.

A una solución de 19 g del aldehido (5) obtenido en el Ejemplo 10 en 100 ml de metanol, se añadieron gradualmente, al mismo tiempo que se enfriaba con agua helada, 2 g de borohidruro de sodio. Durante este tiempo, la temperatura fue mantenida por debajo de 20°C. subsiguientemente, la mezcla fue vertida en agua helada, fue extraída con éter, fue lavada con una solución acuosa saturada

378 183

14



de cloruro de sodio, fue secada sobre sulfato de sodio anhidro y fue liberada del disolvente por destilación. Después de esto, se eliminaron los productos volátiles por medio de una bomba de vacío, hasta que no se observaba cambio de peso, para obtener 18 g de alcohol 5-propargil-2-tenílico, $n_D^{24} = 1,5488$.

I.R. $\begin{matrix} \text{puro} \\ \text{max} \end{matrix}$ 3600-3100, 3300, 1550, 1010, 803 cm^{-1}

10 Ejemplos 12 a 24 y ejemplos de ensayo 1 - 8

Los derivados de tiofeno utilizados están representados por los números de los compuestos ilustrados anteriormente, y las partes son en peso.

15 Ejemplo 12.

0,05 partes de cada uno de los presentes compuestos (1) y (2) fueron disueltas en queroxeno desodorizado para constituir una cantidad total de 100 partes, con lo cual se obtuvieron soluciones oleosas al 0,05% de los compuestos individuales.

Ejemplo 13.

0,1 partes de cada uno de los presentes compuestos (2), (3), (4) y (5) fueron disueltas en queroseno desodorizado para constituir una cantidad total de 100 partes, con lo que se obtuvieron soluciones oleosas al 0,1% de los compuestos individuales.

Ejemplo 14.

Una mezcla que comprendía 0,05 partes de cada uno

378 183

14



de los presentes compuestos (1), (2), (4) y (5) y 0,2 partes de NIA-16.388, fue disuelta en queroseno desodorizado para constituir una cantidad total de 100 partes, con lo que se obtuvieron soluciones oleosas de los compuestos
5 individuales.

Ejemplo 15.

Una mezcla que comprendía 0,05 partes del presente compuesto (3) y 0,05 partes de Chryson fue disuelta
10 en queroseno desodorizado para constituir una cantidad total de 100 partes, con lo que se obtuvo una solución oleosa.

Ejemplo 16.

20 partes de cada uno de los presentes compuestos (1), (2), (3) y (6), 10 partes de Sorpol SM-200 (nombre comercial registrado de un emulsificador producido por Toho Chemical Co.) y 70 partes de xileno, fueron agitadas a fondo, fueron mezcladas, y fueron disueltas conjuntamente para obtener un concentrado emulsificable que contenía 20%
20 de cada uno de los presentes compuestos arriba mencionados.

Ejemplo 17.

25 Una solución de 0,6 g de cada uno de los presentes compuestos (1), y (3) y un isómero d-trans del presente compuesto (1) en 20 ml de metanol, fue agitada homogéneamente y fue mezclada con 99,4 g de un vehículo para tira de mosquito (una mezcla 3:5:1 de polvo Tabú, orujo
30 de petitre y serrín de madera). Después de eliminar el



metanol por evaporación, la mezcla fue amasada a fondo con 150 ml de agua y después fue configurada y secada para obtener tiras de mosquitos al 0,6% de los compuestos individuales.

5

Ejemplo 18.

Una solución que comprendía 0,2 partes del presente compuesto (1), 0,2 partes de Phthalthrin, 2 partes de piperonilbutóxido, 6 partes de xileno y 6,6 partes de queroseno desodorizado fue cargada en un recipiente para aerosoles. Después de fijar una válvula al recipiente, se cargaron 85 partes de un agente propulsor (gas de petróleo licuado) bajo presión, a través de dicha válvula, dentro del recipiente, para obtener un aerosol.

10

15

Ejemplo 19.

Una solución que comprendía 0,2 partes del presente compuesto (6), 1 parte de extracto de pelitre (que contenía 20% de piretrina), 0,5 partes de Sumithion, 6,5 partes de xileno y 6,8 partes de queroseno desodorizado, fue tratada de la misma manera que en el Ejemplo 18 para obtener un aerosol.

20

Ejemplo 20.

Una mezcla que comprendía 0,25 partes del presente compuestos (3), 0,25 partes de Chryson, 13,5 partes de queroseno desodorizado y 1 partes de Atmos 300 (nombre comercial registrado de un emulsificador producido por Atlas Chemical Industries Inc.) fue emulsificada con adición de 50 partes de agua pura, y después fue cargada

25
30

378 183

14 M



en un recipiente para aerosoles junto con 35 partes de una mezcla 3:1 de butano desodorizado y propano desodorizado, con lo que se obtuvo un aerosol a base de agua.

Ejemplo 21.

5 Una solución de 0,2 g del presente compuesto (3) y 0,1 g de eletrina en una cantidad apropiada de cloroformo fue adsorbida de modo uniforme sobre una superficie de amianto con una superficie de 2,5 cm x 1,5 cm y 0,3 mm de
10 espesor. Sobre esta superficie se aplicó una placa de amianto idéntico de tamaño para obtener una composición fumigante insecticida fibrosa para ser utilizada sobre una placa calefactora.

 El amianto puede ser reemplazado por otro soporte fibroso que tenga el mismo efecto, tal como una placa de
15 pasta de madera o similar.

Ejemplo 22.

 Una solución de 1 parte de cada uno de los presente compuestos (1) y (6) en 20 partes de acetona fue
20 mezclada con 99 partes de tierra de diatomeas de malla 300, y la mezcla fue agitada a fondo en un mortero. Después de esto, la acetona fue eliminada por evaporación para obtener polvos para espolvorocar de los compuestos individuales.

25

Ejemplo 23.

 Una mezcla que comprendía 5 partes del presente compuesto (1), 5 partes de Toyolignin (nombre comercial registrado de un producto de Toyo Spinning Co.) y 90 partes
30 de GSM Clay (nombre comercial registrado de una arcilla



producida por Zieklite Mining Co.) fue agitada a fondo en un mortero. Subsiguientemente, la mezcla fue amasada a fondo con 10% de agua, basado en la cantidad de dicha mezcla, fue granulada por medio de un granulador y después
5 fue secada en aire para obtener gránulos.

Ejemplo 24.

Una mezcla que comprendía 25 partes del presente compuesto (1), 5 partes de Sorpol SM-200 y 70 partes de talco de malla 300 fue agitada a fondo en un mortero, para obtener un polvo humectable.
10

Los efectos insectividas de las presentes composiciones obtenidas del modo anterior están mostrados más abajo con referencia a ejemplos de ensayo.
15

Ensayo de ejemplo.

5 ml de cada una de las soluciones oleosas obtenidas en los ejemplos 12, 13, 14 y 15 fueron pulverizados, utilizando el aparato de tablero giratorio de Campbell [Soap and Sanitary Chemicals, Volumen 14, número 6, 119 (1938)]. Cuando hubieron transcurrido 20 segundos desde la pulverización, se abrió la compuerta y adultos de mosca doméstica (aproximadamente 100 moscas por grupo) fueron expuestos a la niebla de sedimentación durante 10 minutos y fueron transferidos después a una jaula de observación.
20
25 En la jaula, las moscas fueron alimentadas y fueron dejadas reposar durante un día a la temperatura ambiente. Después de esto, se recontó el número de las moscas muertas para calcular su mortalidad.

30 Los resultados fueron los mostrados en la tabla 1.

378 183

14



Tabla 1

Composición	Morta- lidad (%)
Solución oleosa del Ejemplo 12 que contiene 0,05% del compuesto (1)	90
" " " " " " " " " " (6)	84
" " " " 13 " " 0,1% " " (2)	85
" " " " " " " " " " (3)	82
" " " " " " " " " " (4)	90)
" " " " " " " " " " (5)	80
" " " " 14 0,05% del compuesto (1) y 0,2% de NIA 16.388	100
" " " " " " " 0,05% del compuesto (2) y 0,2% de NIA 16.388	90
" " " " " " " 0,05% del compuesto (4) y 0,2% de NIA 16.388	98
" " " " " " " 0,05% del compuesto (5) y 0,2% de NIA 16.388	89
" " " " " " " 0,05% del compuesto (3) y 0,05% de Chryson	95
Solución oleosa que contiene 0,1% de aletrina	52



Ejemplo de ensayo 2.

Cada uno de los concentrados emulsificables obtenidos en el Ejemplo 16 fue diluido con agua hasta una concentración de 0,05 ppm. y la emulsión resultante fue cargada en una caja de estireno de 23 cm x 30 cm con una altura de 6 cm. Dentro de la caja, se dejaron libres 50 larvas enteramente crecidas de mosquitos domésticos del norte. Al día siguiente, se observaron las larvas vivas y las muertas, para obtener los resultados indicados en la Tabla 2.

10

Tabla 2

	Composición	Mortalidad (%)
15	0,05 ppm. de solución del concentrado emulsificable del compuesto (1)	100
	" (2)	95
	" (3)	88
	" (6)	82
20	0,05 ppm. de solución de un concentrado emulsificable de piretrina	75

Ejemplo de ensayo 3.

Aproximadamente 50 adultos de mosquitos domésticos del norte fueron liberados en una cámara cúbica de vidrio de (70 cm)³. 1 g de cada una de las tiras de mosquitos obtenidas en el Ejemplo 17 fue inflamado en ambos extremos y fue colocado en el centro del fondo de la cámara. Después de esto, se recontó el número de insectos abatidos en el intervalo de tiempo, con el resultado de que cada

30

378 183



tira de mosquitos podía abatir más de 80% de los mosquitos en el espacio de 20 minutos.

Ejemplo de ensayo 4.

5 Aproximadamente 50 adultos de mosquitos domésticos del norte fueron liberados en una cámara cúbica de vidrio de (70 cm)³. La composición fumigante obtenida en el Ejemplo 21 fue colocada en una placa calefactora eléctrica dentro de la cámara y fue calentada y fumigada, con
10 lo que se pudieron abatir más de 90% de los mosquitos en el espacio de 20 minutos.

Ejemplo de ensayo 5.

15 Los efectos insecticidas de los aerosoles obtenidos en los ejemplos 18, 19 y 20 fueron ensayados de acuerdo con el método de ensayo de aerosoles utilizando la cámara de Peet Grady [el método descrito en Soap and Chemical Specialties, Blue Book (1965)] para obtener los resultados indicados en la Tabla 3.

20

Tabla 3

Composición	Cantidad pulverizada (g/1000 l)	Proporción de abatimiento (%)			Mortalidad (%)
		5 minutos	10 minutos	15 minutos	
Aerosol del Ejemplo 18	86,8	24	68	93	87
Aerosol del Ejemplo 19	84	29	75	96	94
20 Aerosol a base de agua del Ejemplo 20	78,4	20	78	98	95

378 183



Ejemplo de ensayo 6.

Un disco de Petri de vidrio de 14 cm de diámetro interno y 7 cm de altura fué recubierto sobre la pared interna con manteca, dejando en la parte inferior un área no recubierta de aproximadamente 1 cm de anchura. Sobre el fondo del disco, se espolvoreó de modo uniforme cada uno de los polvos para espolvorear obtenidos en el Ejemplo 22 en la proporción de 2 g/m². Subsiguientemente, 10 adultos de cucaracha germana fueron liberados en el disco y fueron puestos en contacto con el polvo para espolvorear, con lo que más de 90% de las cucarachas fueron abatidas después de 1 día y más de 90% de las mismas pudieron ser matadas después de 3 días.

15 Ejemplo de ensayo 7.

En una maceta de Wagner 1/50.000 se hicieron crecer plantas de arroz que habían crecido durante 45 días después de la siembra. Sobre las plantas de arroz se pulverizó, en una proporción de 10 ml/maceta, una solución diluída 500 veces del polvo humectable obtenido en el Ejemplo 24. Subsiguientemente, la maceta fue cubierta con una red de tela metálica, y se liberaron en ella aproximadamente 50 adultos de pulgones de hoja de arroz verde, con lo que más de 90% de los insectos pudieron ser matados después de 1 día.

Ejemplo de ensayo 8.

10 litros de agua fueron vertidos en una bolsa de polietileno de 14 litros. En el agua se cargó 1 g de los gránulos obtenidos en el Ejemplo 23. Después de un día,

378 183



aproximadamente 100 larvas enteramente crecidas de mos-
quitos domésticos del norte fueron liberadas en el agua y
se observó el número de muertas y vivas de las mismas,
con el resultado de que más de 90% de las larvas pudieron
5 ser matadas en el espacio de 24 horas.

La presente solicitud, que corresponde a la pre-
sentada en Japón el 4 de Abril de 1969 bajo el nº. 26433/69;
el 11 de Abril de 1969 bajo el nº. 28586/69 y el 14 de
Mayo de 1969 bajo el nº. 37203/69, se acoge a los benefi-
10 cios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad
Industrial.

REIVINDICACIONES

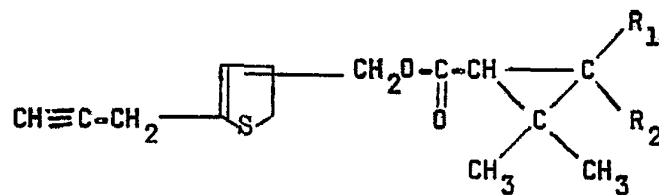
Los puntos de invención propia y nueva, que se
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Paten-
20 te de Invención en España, por VEINTE años, son los si-
guientes:

1.- Un procedimiento para producir derivados
de tiofeno representados por la fórmula

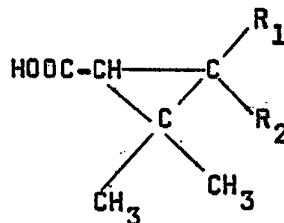
22.6.72

- 31 -

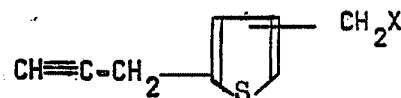
hsp



en que R_1 es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y R_2 es un grupo metilo, un grupo 2-metil-1-propenilo o un grupo 2-metoxi-carbonil-1-propenilo cuando R_1 es un átomo de hidrógeno, y R_2 es un grupo metilo cuando R_1 es un grupo metilo, caracterizado por hacer reaccionar un ácido ciclopropanocarboxílico representado por la fórmula



en que R_1 y R_2 son tal como se definen anteriormente o sus derivados reactivos, con un derivado de tenilo representado por la fórmula



en que X es un grupo hidroxilo o un átomo de halógeno.

ref.

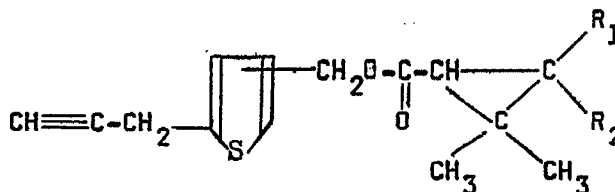
378 183

28 JUN



2.- Un procedimiento para preparar una composición insecticida, caracterizado por mezclar un ingrediente activo de un derivado de tiofeno representado por la fórmula

5



10 en que R_1 es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y R_2 es un grupo metilo, un grupo 2-metil-1-propenilo o un grupo 2-metoxicarbonil-1-propenilo cuando R_1 es un átomo de hidrógeno, y R_2 es un grupo metilo cuando R_1 es un grupo metilo, con un vehículo líquido, y, si es necesario,
 15 añadir un agente tensioactivo a la mezcla resultante, o mezclar el ingrediente activo definido anteriormente con un vehículo sólido junto con o sin un agente repulsivo o atractivo y, si es necesario, formular la mezcla resultante en preparaciones deseadas mediante el uso de un
 20 formulador.

3.- Un procedimiento para producir derivados de tiofeno.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

22.6.72

- 33 -

hapi

378 183

28 JUN 1972



Esta Memoria consta de treinta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

28 JUN. 1972

Madrid,

P. A.


Alberto de Eizaburu
Per Poder

22.6.72

BPD/.

- 34 -

propi