

PATENTE DE INVENCION

Le A 13 930-Sp.

406143

406143

26 AGO.



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA COMBATIR INSECTOS Y ACAROS

Solicitante BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

Int. Cl. ² A01N

El presente invento se refiere a la aplicación de 1,2,4-triazoles trisalquílicos de estaño en parte conocidos como insecticidas y acaricidas.

Ya se ha dado a conocer que una serie de compuestos orgánicos de estaño, por ejemplo el hidróxido tri-

5.

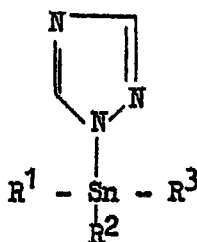


fenílico de estaño y el acetato trifenílico de estaño, muestran efectos pesticidas (compárese: "Die Wissenschaftlichen Grundlagen des Pflanzenschutzes" Verlag Chemie, Weinheim, Bergstrasse (1967), página 245; E.Y. Spencer 5. "Guide to the Chemicals used in crop protection", London, Ontario, Canadá, Páginas 471 y 472, 5ª edición (1968); Patentes alemanas Nos. 950.970 y 1.021.627).

10. Además, es conocido que azoles orgánicos de estaño, particularmente el benzotriazol triciclohexílico de estaño, tienen eficacia pesticida (compárese: Patente norteamericana No. 3.546.240).

15. La eficacia fungicida y bactericida de otros azoles orgánicos de estaño, particularmente de imidazol trifenílico de estaño, constituye el objeto de una solicitud anterior (compárese: Patente alemana Acta P 20 56 652.3). Pero el efecto insecticida y acaricida de los citados compuestos no es del todo satisfactorio, particularmente con bajas cantidades y concentraciones de aplicación.

20. Ahora se ha encontrado que los 1,2,4-triazoles trisalquílicos de estaño en parte conocidos de la fórmula



en la cual R¹, R², R³ representan alquilo o cicloalquilo lineal o ramificado con hasta 6 átomos de carbono, muestran muy buenas propiedades insecticidas y acaricidas.

25. Sorprendentemente, los azoles trisalquílicos de estaño según la invención muestran una eficacia insecticida

406143

- 3 -



- y acaricida considerablemente superior a aquella del benzotriazol ciclohexílico de estaño conocido del estado de la técnica y a aquella del imidazol trifenílico de estaño que no pertenece al estado de la técnica, pero constituye el objeto de una solicitud de patente anterior. Ambos compuestos son sustancias activas muy similares a los 1,2,4-triazoles trisalquílicos de estaño. Por consiguiente, las sustancias aplicables según el invento representan un valioso enriquecimiento de la técnica.
- 5.
10. Los 1,2,4-triazoles trisalquílicos de estaño aplicables según el invento están definidos generalmente por la precedente fórmula (I). En la fórmula (I), R^1 , R^2 y R^3 pueden ser iguales o distintos. Representan alquilo lineal o ramificado con hasta 6 átomos de carbono, preferiblemente con 3 a 6 átomos de carbono, particularmente isopropilo, butilo, sec-butilo, ter-butilo; además, cicloalquilo con preferiblemente 3 a 6 átomos de carbono, particularmente ciclohexilo y ciclopentilo.
15. Como ejemplos de las sustancias aplicables según el invento, en detalle sean mencionados:
20. 1,2,4-triazol triciclohexílico de estaño
1,2,4-triazol tributílico de estaño
1,2,4-triazol tri-ter-butílico de estaño
1,2,4-triazol tris-isopropílico de estaño
25. 1,2,4-triazol tri-sec-butílico de estaño
1,2,4-triazol tri-pentílico de estaño
1,2,4-triazol tri-ciclopentílico de estaño
- Una de las sustancias aplicables según el invento ya es conocida, a saber, el 1,2,4-triazol tributílico de estaño (Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas 81
- 30.



- (1962) 202-205; *Chimia* 16 (1962) 10-15). Los triazoles tris-
alquílicos de estaño aún no conocidos pueden ser preparados
de tal manera que óxido bisalquílico de estaño se calienta
con 1,2,4-triazol con reflujo y se elimina el agua formada
por destilación azeotrópica (compárese: *Recueil des Travaux
Chimiques des Pays-Bas* 81 (1962) 203 y los ejemplos de pre-
paración). Además, las sustancias según el invento de fórmu-
la (I) pueden ser obtenidas también si la sal alcalina del
azol se hace reaccionar con el correspondiente halogenuro
trisalquílico de estaño en amoniaco líquido (compárese:
10. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* 81 (1962) 202-
205) o en un disolvente orgánico a temperaturas entre 0° y
100°C (compárese: Patente norteamericana No. 3.546.240).

- Además, pueden prepararse los compuestos aplica-
bles según la invención, por reacción de un halogenuro
15. trisalquílico de estaño con 1,2,4-triazol en un disolven-
te orgánico polar a temperaturas del margen de 50° a 150°C,
preferiblemente de 80° a 120°C, en presencia de un agente
ligador de ácidos, eventualmente de azol en exceso como
20. agente ligador de ácidos, pudiendo agregarse yoduro de po-
tasio para acelerar la reacción (compárese: Patente alema-
na Acta P 20 56 652.3).

- Como ya se ha mencionado, las sustancias acti-
vas según el invento se caracterizan por un buen efecto
25. insecticida y acaricida. Son aplicables con ventaja espe-
cial contra ácaros nocivos para plantas y contra insectos
chupadores y mordedores.

- A los ácaros (Acari) pertenecen particularmen-
te los ácaros hiladores (Tetranychidae), tales como el
30. ácaro hilador de habichuelas (*Tetranychus telarius* =



- Tetranychus althaeae o Tetranychus urticae) y el ácaro hielador de los frutales (Paratetranychus pilosus = Panonychus ulmi), ácaros de agallas, por ejemplo el ácaro de agalla del grosellero (Eriophyes ribis) y tersonemidos, por ejemplo el ácaro amarillo o de la punta de brotes (Hemitarsonemus latus) y el ácaro del fresal o de cilámenes (Tarsonemus pallidus); finalmente el arador del cuero (Ornithoderus moubata).

10. En la aplicación contra insectos nocivos para la higiene y provisiones, particularmente moscas y mosquitos, los productos del procedimiento se distinguen, además, por un excelente efecto residual sobre madera y arcilla, así como por una buena resistencia a álcalis sobre bases enca-ladas.

15. Entre los insectos chupadores se encuentran esencialmente los pulgones y piojuelos (aphidae), tales como el pulgón verde del duraznero (Myzus persicae), el pulgón negro de las habas (Doralis Fabae), el pulgón de la avena (Rhopalosiphumpadi), el pulgón de guisantes (Macrosiphum silanifolii); además el pulgón de agalla de groselleros (Cryptomyzus Korschelti), el pulgón harinoso de manzanos (Sappaphis mali); el pulgón harinoso de ciruelos (Hyalopterus arundinis) y el pulgón negro de cerezos (Myzus cerasi); además, las cochinillas y
20. los pulgones pegajosos (Coccina), por ejemplo, el pulgón de hiedra (Aspidiotus hederæ) y las especies Lecanium hesperidum y Pseudococcus maritimus, los tinasópteros, tales como Hercinothrips femoralis y las chinches, por ejemplo, la chinche de remolacha (Piesma quadrata),
25. la chinche de algodón (Dysdercus intermedius), la chin-
- 30.



che de cama (*Cimex lectularius*), la chinche fiera (*Rhodnius prolixus*), la chinche de Chagas (*Triestoma infestans*); además las cigarras, tales como *Muscelis bilobatus* y *Nephotettix bipunctatus*.

5. En cuanto a los insectos mordedores, se han de mencionar principalmente, las orugas de mariposas (Lepidóptera), tales como el arañuelo de las coles (*Plutella maculipennis*), la esfinge esponja (*Lymantria dispar*), la esfinge ano de oro (*Euproctis chrysorrhoea*) y la esfinge caracol (*Melipotoma neustria*); además la noctuela de las coles (*Mamestra brassicae*) y la noctuela de la siembra (*Agrotis segetum*), la gran piéride de las coles (*Pieris brassicae*), la pequeña geómetra (*Cheimatobia brumata*), el gusano de algodón egipcio (*Prodenia litura*), la torcedora de hojas de encina (*Tortrix viridana*) y el gusano de antiope (*Laphygma frugiperda*); además, la polilla de hilados (*Hiponomeuta padella*), la polilla de harina (*Ephestia hühniella*) y la gran polilla de cera (*Galleria mellonella*).
10. Además, pertenecen a los insectos mordedores los coleópteros, por ejemplo, el gorgojo (*Sitophilus granarius* = *Calandra granaria*), la dorifora (*Leptinotarsa decemlineata*) el coleóptero de romaza (*Gastrophysa viridula*), la crisomela de hojas de rábanos picantes (*Phaedon cochlearias*), el coleóptero brillante de colza (*Meligethes seneus*), el coleóptero de frambuesos (*Byturus tomentosus*), el coleóptero de habichuelas (*Bruchitis* = *Acanthoscelides obtectus*), el desmesto (*Dermetes frischi*), el coleóptero de Krapra (*Trogoderma granarium*), el coleóptero pardo rojizo de la harina de arroz (*Tribolium castaneum*), el coleóptero de maíz (*Calandra* o *Sitophilus*
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- zeamis), el onobio de pan (*Stegobium paniceum*), el tenebrión común (*Tenebrio molitor*) y el gorgojo chato (*Oxyzaepphilus surinamensis*), pero también las especies que habitan en la tierra, por ejemplo las larvas de los eláteros (*Agriotes spec.*) y las larvas de los abejorros (*Mololontha mololontha*), las cucarachas, tales como la cucaracha alemana (*Blattella germánica*), la cucaracha americana (*Periplaneta americana*), la cucaracha de Madeira (*Leucophaea* o *Rhyparobia madeirae*), la cucaracha oriental (*Blatta orientalis*), la cucaracha gigante (*Blaberus giganteus*) y la cucaracha negra (*Blaberua fuscus*), así como *Hanschoutedenia flexivitta*, además, los ortópteros, por ejemplo, el grillo (*Gryllus domesticus*), las termitas, tales como la termita blanca de la tierra (*Reticulitermes flavipes*) y los himenópteros, tales como las hormigas, por ejemplo, la hormiga de las praderas (*Lasius niger*).

- Los dípteros comprenden esencialmente las moscas, tales como la mosca de bagazo de manzanas (*Drosophila melanogaster*), la mosca de las frutas del Mediterráneo (*Ceratitis capitata*), la mosca doméstica (*Musca domestica*), la pequeña mosca doméstica (*Fannia canicularis*), la mosca brillante (*Phormia aegina*) y la moscarda (*Calliphora erithrocephala*), así como el tábano (*Stomoxys calcitrans*) además los mosquitos, por ejemplo, los cénzalos, tales como el mosquito de la fiebre amarilla (*Aedes aegypti*), el mosquito doméstico (*Culex pipiens*) y el mosquito de la malaria (*Anopheles Stephensi*).

- Según su finalidad, las nuevas sustancias activas pueden ser transformadas en las formulaciones

406143

- 8 -



- usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas formulaciones son preparadas en la forma usual, por ejemplo, mezclando las sustancias activas con diluyentes, es decir, con disolventes líquidos y/o sustancias sólidas de vehículo, eventualmente con el empleo de agentes superficialmente activos, es decir, agentes emulsionantes y/o agentes dispersantes, pudiendo emplearse, por ejemplo, en el caso de usarse el agua como diluyente, eventualmente disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos entran en consideración esencialmente: los hidrocarburos aromáticos (por ejemplo, xileno, benceno), los hidrocarburos aromáticos clorados (por ejemplo clorobencenos), las parafinas (por ejemplo, las fracciones de petróleo), los alcoholes (por ejemplo, metanol, butanol), los disolventes fuertemente polares, tales como la dimetilformamida y el sulfóxido de dimetilo, así como el agua, como sustancias sólidas de vehículo: los polvos minerales naturales (por ejemplo, las caolinas, las arcillas, el talco, la creta) y los polvos minerales sintéticos (por ejemplo, el ácido silícico altamente disperso, los silicatos); como emulsionantes se emplean los emulsionantes no ionógenos y aniónicos, tales como los ésteres de polioxietileno y ácidos grasos, los ésteres de polioxietileno y alcoholes grasos, por ejemplo los ésteres alquilaril-poliglicólicos, los sulfonatos alquílicos y arílicos, como agentes dispersantes, por ejemplo, la lignina, las deslixivaciones sulfíticas y la metilcelulosa.

30. Las sustancias activas según el invento pueden

406143 - 9 -



estar presentes en las formulaciones en mezcla con otras sustancias activas conocidas.

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.

5.

Las sustancias activas pueden ser aplicadas como tales, en forma de sus formulaciones o de las formas de aplicación preparadas de ellas, tales como soluciones listas para su aplicación, concentrados emulsionables, emulsiones, suspensiones, polvos pulverizables, pastas, polvos solubles, agentes de espolvoreo y granulados. La aplicación se realiza en la forma usual, por ejemplo, por riego, aspersión, nebulización, gasificación, fumigación, esparción, espolvoreo, decapado e incrustación.

10.

15.

Las concentraciones de material activo en los preparados listos para aplicación pueden variar entre amplios límites. Por lo general se encuentran entre 0,0001 y un 10 %, preferentemente entre un 0,01 y un 1 %.

20.

Las sustancias activas se pueden emplear también con buen éxito en el procedimiento de Volumen ultrabajo (ULV) donde es posible aplicar formulaciones con hasta un 95 % o hasta la sustancia activa al 100 % sola

25.

406143

- 10 -



Ejemplo A

Ensayo con *Tetranychus* / resistente

Disolvente: 3 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicol-

5. éter.

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

10.

La preparación de sustancia activa es pulverizada sobre plantas de habichuela (*Phaseolus vulgaris*) de una altura de 10 a 30 cm, hasta su mojadura al grado de formación de gotas. Estas plantas de habichuela están fuertemente atacadas por ácaros hiladores comunes (*Tetranychus urticae*) en todos sus estados de desarrollo.

15.

Al cabo de los tiempos indicados, se determina la eficacia de la preparación de sustancia activa, contando los ácaros muertos. El grado de destrucción así obtenido es indicado en %, significando 100 % que fueron matados todos los ácaros hiladores, mientras que 0 % significa que no fué matado ningún ácaro hilador.

20.

Las sustancias activas, sus concentraciones, los tiempos de evaluación y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla:

25.

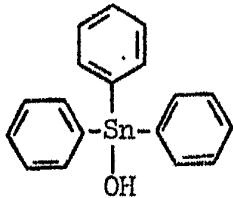
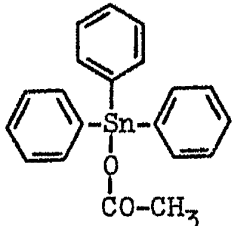
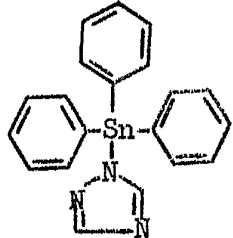
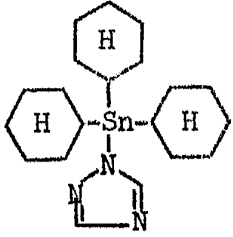
406143



Tabla 1

(Acaros nocivos para plantas)

Ensayo con Tetranychus / resistente

Ejemplo No.	Sustancia activa	Concentración de la sust.act. en %	Grado de destrucción en % después de 2 días
1	 <p>(conocido)</p>	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 90 0</p>
	 <p>(conocido)</p>	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 95 20</p>
	 <p>(conocido de la Patente alemana Acta P 20 56 652.3)</p>	<p>0,1 0,01</p>	<p>95 0</p>
		<p>0,1 0,01 0,001 0,0001</p>	<p>100 100 100 95</p>



Ejemplo B

406143

Ensayo con *Plutella*

Disolvente: 3 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

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

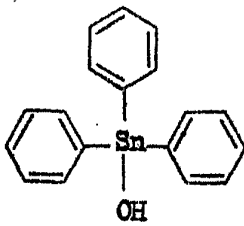
10. Se pulveriza la preparación de sustancia activa sobre hojas de col (*Brassica oleracea*) hasta su mojadura al grado de rocío, y sobre las hojas se colocan orugas de la palomilla de las coles (*Plutella maculipennis*).

15. Al cabo de los tiempos indicados, se determina en % el grado de destrucción, significando 100 % que fueron matadas todas las orugas, mientras que 0 % significa que no fué matada ninguna oruga.

20. Las sustancias activas, sus concentraciones, los tiempos de evaluación y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla:

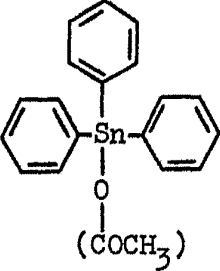
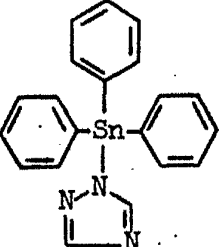
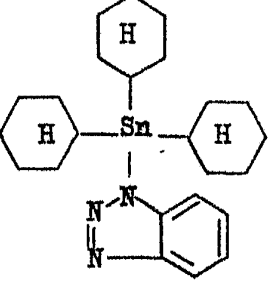
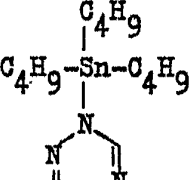
T a b l a 2

(Insectos nocivos para plantas)
Ensayo con *Plutella*

Ejemplo No.	Sustancias activas	Concentración de la sust. act. en %	Grado de destrucción en % después de 3 días
	 <p>(conocido)</p>	<p>0,1</p> <p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>0</p>

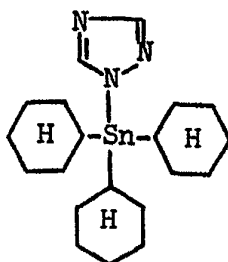


T a b l a 2 (Continuación)
(Insectos nocivos para plantas)
Ensayo con *Plutella*

Ejemplo No.	Sustancias activas	Concentración de la sust. act. en %	Grado de destrucción en % después de 3 días
	 (conocido)	0,1 0,01 0,001	100 90 0
	 (conocido de la Patente alemana Acta P 20 56 652.3)	0,1 0,01 0,001	100 90 0
2	 (conocido)	0,1 0,01 0,001	100 100 0
		0,1 0,01 0,001	100 100 80



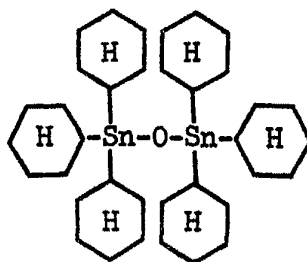
Ejemplo 1



- 33 g (0,44 moles) de óxido hexaciclohexílico de estaño se disuelven en 700 ml de acetona y en la solución se instilan a la temperatura ambiente 7 g (0,1 mol) de 1,2,4-triazol. Subsiguientemente se calienta la solución de reacción durante 2 horas a la temperatura de ebullición con reflujo. Después del enfriamiento, se recoge por succión el precipitado, se lo lava con disolvente anhidro y se lo seca.
- 5.
- 10.

Se obtienen 34 g (88,5 % de la teoría) de 1,2,4-triazol triciclohexílico de estaño del P.f. = 209-211°C.

El producto de partida es preparado de la siguiente manera:



15.

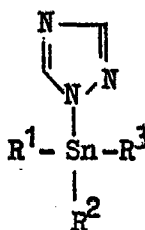
- 90 g (0,2 moles) de bromuro triciclohexílico de estaño se disuelven en 500 ml de benceno y en la solución se instilan 18 g de una solución al 50 % de hidróxido de sodio. Para completar la reacción, se calienta durante 3 horas con reflujo y subsiguientemente se elimina el agua
- 20.






agregada por destilación azeotrópica, separándose como precipitado en forma practicamente cuantitativa el bromuro de sodio formado que puede ser aislado por filtración. Se concentra el filtrado por evaporación en vacío hasta la sequedad. Se obtienen 70 g (46,5 % de la teoría) de óxido hexaciolo hexílico de estaño del P.f. = 205-214°C.

5.

Analogamente se preparan los compuestos de los ejemplos de la siguiente Tabla 3.



10.

Ejemplo No.	R ¹	R ²	R ³	P.f. °C
2	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	61 - 66
3	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	
4	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	
5				

15.

NOTA

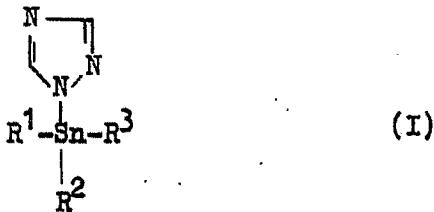
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud

20.



de patente presentada en Alemania con el nº P 21 43 252.0 de 28 de agosto de 1971, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA COMBATIR INSECTOS Y ACAROS; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1.- Procedimiento para combatir insectos y ácaros, caracterizado porque un medio insecticida y acaricida que, como componente activo, contiene de 0,01 hasta 1,0 % de 1,2,4-triazoles trisalquílicos de estaño de la fórmula



10. en la cual R¹, R², R³ representan cicloalquilo o alquilo lineal o ramificado con hasta 6 átomos de carbono, se deja actuar sobre los insectos o ácaros o sobre su medio ambiente.

15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea de 1 hasta 10 kg de material activo por hectárea.

20. 3.- Procedimiento para combatir insectos y ácaros, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

25.

Madrid,

26 AGO. 1972

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEX
p. p. Firmador: L. García Fernández