

CASE 5-8631/1+2/=

Int. Cl.:	CO7C//A01M
422897	

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

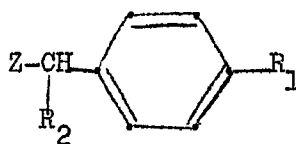
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS DIFENILOS",
a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASI-
LEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a derivados de
1,1-difenil-2-nitro-propano y respectivamente de
1,1-difenil-2-nitro-butano, al procedimiento para
prepararlos y a su empleo en la lucha contra los parásitos. Estos derivados de 1,1-difenil-2-nitro-propano
y respectivamente de 1,1-difenil-2-nitro-butano tienen
la fórmula

10.



(I)

en la que

R_1 significa alquilo de C_1-C_3 ;

R_2 significa p-alcoxilo de C_1-C_3 -fenilo,
p-alquilo de C_1-C_3 -mercaptofenilo o

5. 3,4-metilendioxi-fenilo; y

Z significa $O_2N-\underset{|}{CH}-CH_3$ o $O_2N-\underset{|}{CH}-C_2H_5$.

Los grupos de alquilo, alcoxilo o alquilmercap-
to que figuran para R_1 a R_3 pueden ser ramificados o de

10. cadena lineal. Estos grupos son: metilo, metoxilo,
metilmercapto, etilo, etoxilo, etilmercapto, propilo,
propoxilo, propilmercapto, isopropilo, isopropoxilo e
isopropilmercapto.

Se prefieren por su acción los compuestos
de la fórmula I en los que

15. R_1 significa alquilo de C_1-C_3 ,

R_2 significa p-alcoxilo de C_1-C_3 -fenilo o
p-alquilo de C_1-C_3 -mercaptofenilo y

Z significa $O_2N-\underset{|}{CH}-CH_3$ - $C_2N-\underset{|}{CH}-C_2H_5$.


20. Pero se prefieren en particular los com-
puestos de la fórmula I en los que

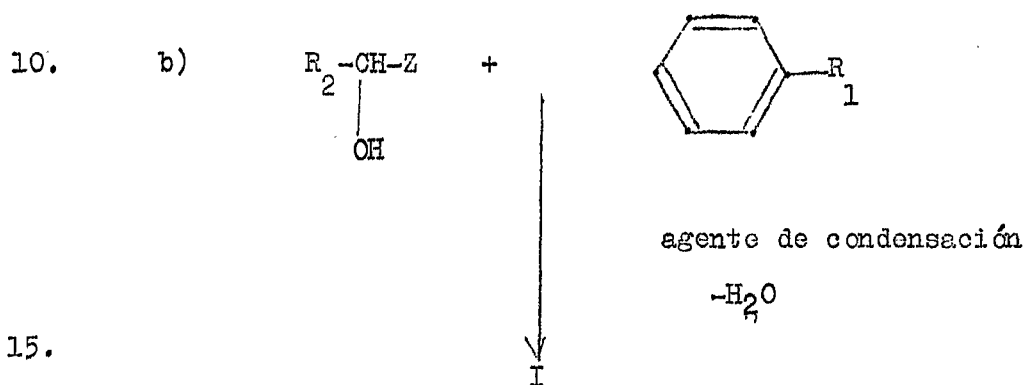
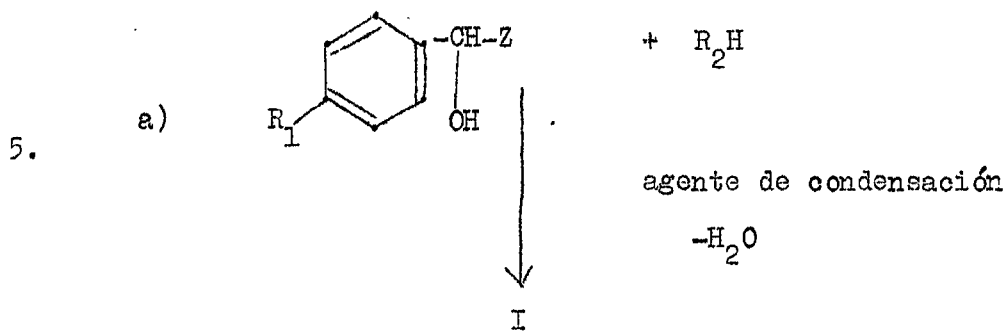
R_1 significa alquilo de C_1-C_3 ,

R_2 significa p-alcoxilo de C_1-C_3 -fenilo y

Z significa $O_2N-\underset{|}{CH}-CH_3$ o $O_2N-\underset{|}{CH}-C_2H_5$.

25. Los compuestos de la fórmula I pueden
prepararse, por ejemplo, de manera análoga a la de
los métodos conocidos siguientes:





20. En concepto de agentes de condensación entran en cuenta los ácidos inorgánicos (como el ácido sulfúrico), los ácidos orgánicos (como el ácido acético) y los ácidos de Lewis (como el cloruro de aluminio o el trifluoruro de boro en forma de los complejos con ácidos inorgánicos u orgánicos como el ácido fosfórico, el ácido acético, etc.).

25. La reacción se lleva a cabo con presión normal, a temperatura entre -30 y 100° C (preferentemente, entre 0 y 40° C) y eventualmente en disolventes (como, por ejemplo, ácido acético, nitroalcanos o cloruro de metileno).

Las materias de partida de la fórmula II

son en parte conocidas o pueden prepararse de manera análoga a métodos conocidos; por ejemplo, los descritos en la patente norteamericana nº 2.516.186.

5. Los compuestos de la fórmula I presentan amplia acción biocida y pueden utilizarse para combatir a parásitos vegetales y animales de diversa índole.

10. Los compuestos de la fórmula I manifiestan, respecto a los compuestos análogos, una acción insecticida asombrosamente mejor, en particular contra los parásitos de las provisiones y los mosquitos, toxicidad más idónea para el uso y mejor degradabilidad.

15. La acción de los compuestos conformes a este invento se extiende además también a todos los estadios de desarrollo (como huevos, larvas, ninfas, orisálidas y adultos) de los insectos de las familias: acrídidos, blátidos, grílidos, grillotálpidos, teltigónidos, cimícidos, pirrocóridos, reduvídos, afídidos, delfácidos, diaspídicos, pseudocócidos, crisomélidos, coccinélidos, brúquidos, escarabeidos, 20. derméstidos, tenebriónidos, curculiónidos, tineidos, noctúidos, limántridos, pirálidos, galéridos, culícidos, tipúlidos, estomóxidos, múscidos, califóridos, tripétidos y pulícidos, lo mismo que de los acáridos 25. de las familias: ixódidos, argásidos y dermanísidos.

La acción insecticida o acaricida puede ensancharse considerablemente y adaptarse a circunstancias determinadas por adición de otros insecticidas y/o acaricidas. En calidad de aditivos son aptas, por

ejemplo, las materias activas siguientes:

- compuestos de fósforo orgánicos;
- nitrofenoles y sus derivados;
- formamidas;
- 5. - ureas;
- carbamatos e hidrocarburos clorados.

Los compuestos de la fórmula I se combinan también muy ventajosamente con sustancias que ejerzan efecto sinérgico o corroborante. Ejemplos de tales compuestos son los sinérgicos de piretrina, como el butóxido de piperonilo o el Z-(3,4-metilendioxi-fenoxi)-3,6,9-trioxa-undecano (Sesoxane).

Los compuestos de la fórmula I pueden emplearse solos o junto con vehículos apropiados y/o materias suplementarias apropiadas. Los vehículos apropiados y las materias suplementarias apropiadas pueden ser sólidos o líquidos y corresponden a las sustancias usuales en la técnica de las formulaciones, como, por ejemplo, materias naturales o regeneradas, disolventes, dispersantes, humectantes, fijadores, espesantes, aglomerantes y/o abonos.

Para la aplicación, los compuestos de la fórmula I pueden elaborarse en forma de agentes de espolvoreo, concentrados de emulsión, granulados, dispersiones, sprays, soluciones o suspensiones en la formulación usual que pertenece al conocimiento común de la técnica de las aplicaciones. Cabe señalar además los "cattle dips" o baños de ganado y los "spray races" o pasos de rociadura, en los que se

Las materias activas de la fórmula I pueden formularse, por ejemplo, de la manera siguiente:

Agentes de espolvoreo:

Para prepara.

5. a) un agente de espolvorco al 5 % y
b) un agente de espolvoreo al 2 %,

se emplean las materias siguientes:

- a) 5 partes de materia activa y
95 partes de talco;
10. b) 2 partes de materia activa,
1 parte de ácido silícico muy disperso y
97 partes de talco.

Se mezclan las materias activas con las materias de vehículo y se muele.

15. Granulado:

Para preparar un granulado al 5 % se emplean las materias siguientes:

- 5 partes de materia activa,
0,25 partes de epiclorohidrina,
20. 0,25 partes de éter cetil-poliglicólico,
3,50 partes de polietilenglicol y
91 partes de caolín (de tamaño granular
0,3 a 0,8 mm).

Se mezcla la substancia activa con la epiclorohidrina, se disuelve la mezcla con 6 partes de acetona y luego se añaden el polietilenglicol y el éter cetil-poliglicólico. La solución así obtenida se rocía sobre el caolín y a continuación se evapora la acetona en vacío.

Polvos para aspersiones:

Para la preparación de

- a) un polvo para aspersiones al 40 %,
 - b) y c) un polvo para aspersiones al 25 % y
 - 5. d) un polvo para aspersiones al 10 %,
- se emplean los ingredientes siguientes:
- a) 40 partes de materia activa,
5 partes de sal sódica del ácido ligninsulfónico,
 - 10. 1 parte de sal sódica del ácido dibutilnftalinsulfónico y
54 partes de ácido silícico;
 - b) 25 partes de materia activa,
4,5 partes de ligninsulfonato cálcico,
 - 15. 1,9 partes de una mezcla 1:1 de creta de Champagne e hidroxietilcelulosa,
1,5 partes de dibutil-naftalin-sulfonato sódico,
19,5 partes de ácido silícico,
 - 20. 19,5 partes de creta de Champagne y
28,1 partes de caolín;
 - c) 25 partes de materia activa,
2,5 partes de isooctilfenoxi-polioxi-etanol,
 - 25. 1,7 partes de una mezcla 1:1 de creta de Champagne e hidroxietilcelulosa,
8,3 partes de silicato sódico de aluminio,
16,5 partes de kieselgur y
46 partes de caolín;

5. d) 10 partes de materia activa,
3 partes de una mezcla de sales sódicas de sulfatos de alcoholes grasos saturados,
5 partes de condensado de ácido naftalín-sulfónico y formaldehído y
82 partes de caolín.

Se mezclan íntimamente las materias activas con las materias suplementarias en mezcladoras apropiadas y se muele la mezcla en molinos y laminadoras a propósito. Se obtienen así polvos para aspersiones que pueden diluirse con agua para formar suspensiones de cualquier concentración que se desee.

Concentrados emulgibles:

Para preparar

15. a) un concentrado emulgible al 10 % y
b) un concentrado emulgible al 25 %,

se emplean las materias siguientes:

20. a) 10 partes de materia activa,
3,4 partes de aceite vegetal epoxidado,
13,4 partes de un emulgente de combinación constituido por éter poliglicólico de alcohol graso y sal cálcica de sulfonato de alquil-arilo,
40 partes de dimetilformamida y
25. 43,2 partes de xileno;
b) 25 partes de materia activa,
2,5 partes de aceite vegetal epoxidado,
10 partes de una mezcla de sulfonato de alquil-arilo y éter poliglicólico de alcohol graso,

5 partes de dimetilformamida y
57,5 partes de xileno.

De tales concentrados pueden prepararse,
por dilución con agua, emulsiones de cualquier concen-
5. tración que se desee.

Agentes para rociar:

Para preparar un agente de rociadura al
5 %, se emplean los ingredientes siguientes:

5 partes de materia activa,
10. 1 parte de epiclorhidrina y
94 partes de bencina (de intervalo de ebulli-
ción 160 a 190° C).

Ejemplo 1

15. A) Preparación de 1-p-etoxifenil-1-p-tolil-2-nitro-
propano

Se disuelven en 80 cc de cloruro de meti-
leno 19,5 g de 1-p-tolil-2-nitro-1-propanol y 14,6 g
de etoxibenceno y, a 0° C y con agitación enérgica,
20. se instila la solución en 90 g de ácido sulfúrico con-
centrado y 10 cc de agua. Después de dos horas de agi-
tación a la temperatura del ambiente, se vierte la mezcla
en 400 cc de agua con hielo.

Se recoge el producto en cloruro de meti-
leno y se le lava con solución de bicarbonato sódico,
25. saturada. Después de evaporar el disolvente, el aceite
que queda se seca en alto vacío y a 60° C durante dos
horas. Resultan 27,2 g (= 91 % de la teoría) de
1-p-etoxifenil-1-p-tolil-2-nitro-propano, en forma de
aceite espeso, de color amarillo oscuro y con refrac-

ción de $n_D^{19} = 1,5571$.

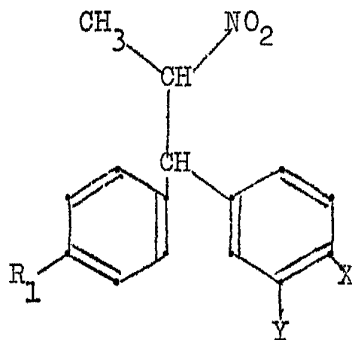
B) Preparación de 1-p-etilmercaptofenil-1-p-tolil-
-2-nitro-propano

5. Se disuelven en 80 cc de cloruro de metileno 19,5 g de 1-p-tolil-2-nitro-1-propanol y 16,2 g de etilmercaptobenceno y, a 0° C, se instila la solución en 90 g de ácido sulfúrico concentrado y 10 cc de agua. Después de dos horas de agitación a la temperatura del ambiente, se vierte la mezcla en agua con hielo y se extrae el producto con cloruro de metileno.

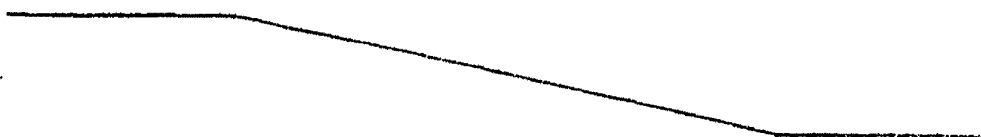
10. Una vez evaporado el disolvente, el aceite que queda se seca durante cuatro horas en alto vacío, a 60° C. Se obtienen 29 g de 1-p-etilmercapto-fenil-1-p-tolil-2-nitro-propano, en forma de aceite espeso, de color amarillo oscuro y con refracción de $n_D^{19} = 1,5629$.

De manera análoga se preparan también los compuestos siguientes:

20.

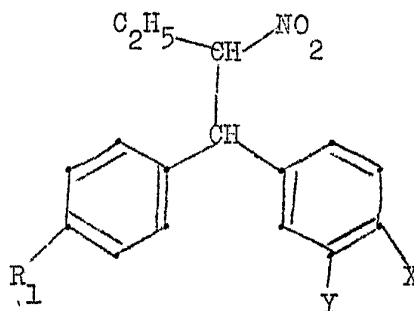


25.



	R_1	X	Y	Datos físicos
5.	-CH ₃	CH ₃ O-	H	$n_D^{20} = 1,5607$
	-CH ₃	(n)C ₃ H ₇ O-	H	$n_D^{20} = 1,5503$
	-CH ₃	(i)C ₃ H ₇ O-	H	$n_D^{20} = 1,5434$
	-CH ₃	C ₂ H ₅ S-	H	$n_D^{20} = 1,5811$
	-CH ₃	CH ₃ S-	H	$n_D^{20} = 1,597$
	-CH ₃	(n)C ₃ H ₇ S-	H	$n_D^{20} = 1,5741$
10.	-CH ₃	(i)C ₃ H ₇ S-	H	$n_D^{20} = 1,5740$
	-C ₂ H ₅	CH ₃ O-	H	$n_D^{20} = 1,5626$
	-C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O-	H	$n_D^{20} = 1,5554$
	-C ₃ H ₇ (n)	CH ₃ O-	H	P.f. 87 - 88°C
15.	-C ₃ H ₇ (n)	C ₂ H ₅ O-	H	$n_D^{20} = 1,5488$
	-C ₃ H ₇ (i)	CH ₃ O-	H	P.f. 115- 117°C
	-C ₃ H ₇ (i)	C ₂ H ₅ O-	H	$n_D^{20} = 1,5529$
	-C ₃ H ₇ (i)	(n)C ₃ H ₇ O-	H	$n_D^{20} = 1,5431$
	-C ₃ H ₇ (i)	(i)C ₃ H ₇ O-	H	$n_D^{20} = 1,5450$
	-C ₃ H ₇ (i)	(n)C ₃ H ₇ S-	H	$n_D^{20} = 1,5685$
	-C ₃ H ₇ (i)	(i)C ₃ H ₇ S-	H	$n_D^{20} = 1,5640$
	20.	-CH ₃		-O-CH ₂ -O-
-C ₂ H ₅			-O-CH ₂ -O-	$n_D^{20} = 1,5498$

5.



10.

15.

20.

25.

30.

R_1	X	Y	Datos físicos
$-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{O}-$	H	$n_D^{20} = 1,553$
$-\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-$	H	P.f.: 88-90°C
$-\text{CH}_3$	$(n)\text{C}_3\text{H}_7\text{O}-$	H	P.f.: 53-55°C
$-\text{CH}_3$	$(i)\text{C}_3\text{H}_7\text{O}-$	H	$n_D^{20} = 1,548$
$-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{S}-$	H	P.f.: 78-82°C
$-\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{S}-$	H	P.f.: 76-80°C
$-\text{CH}_3$	$(n)\text{C}_3\text{H}_7\text{S}-$	H	$n_D^{20} = 1,5633$
$-\text{CH}_3$	$(i)\text{C}_3\text{H}_7\text{S}-$	H	$n_D^{20} = 1,5698$
$-\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3\text{O}-$	H	$n_D^{20} = 1,5568$
$-\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-$	H	$n_D^{20} = 1,5509$
$-\text{C}_3\text{H}_7(n)$	$\text{CH}_3\text{O}-$	H	$n_D^{20} = 1,5514$
$-\text{C}_3\text{H}_7(n)$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-$	H	$n_D^{20} = 1,5413$
$-\text{C}_3\text{H}_7(i)$	$\text{CH}_3\text{O}-$	H	$n_D^{20} = 1,5536$
$-\text{C}_3\text{H}_7(i)$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-$	H	$n_D^{20} = 1,5470$
$-\text{C}_3\text{H}_7(i)$	$(n)\text{C}_3\text{H}_7\text{O}-$	H	$n_D^{20} = 1,5418$
$-\text{C}_3\text{H}_7(i)$	$(i)\text{C}_3\text{H}_7\text{O}-$	H	$n_D^{20} = 1,5413$
$-\text{C}_3\text{H}_7(i)$	$(n)\text{C}_3\text{H}_7\text{S}-$	H	$n_D^{20} = 1,5554$
$-\text{C}_3\text{H}_7(i)$	$(i)\text{C}_3\text{H}_7\text{S}-$	H	$n_D^{20} = 1,5633$
$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$		$n_D^{20} = 1,5476$
$-\text{CH}_3$	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$		$n_D^{20} = 1,5638$

Ejemplo 2

A) Acción insecticida por ingestión

5. Se rociaron con una emulsión acuosa de materia activa al 0,1 % (obtenida de un concentrado emulgible al 10 %) unas plantas de algodón y otras de patata.

10. Una vez seca la empañadura, se poblaron las plantas de algodón con larvas de Spodoptera littoralis o de Heliothis virescens en el estadio L₃ y las plantas de patata con larvas del escarabajo de la patata (Leptinotarsa decemlineata). El ensayo se realizó a 24° C y con 60 % de humedad relativa del aire.

15. Los compuestos según el Ejemplo 1 mostraron en esta prueba buena acción insecticida por ingestión sobre las larvas de Spodoptera, Heliothis y Leptinotarsa.

B) Acción por contacto sobre los parásitos de las provisiones y los parásitos domésticos

20. Se mezclan y se muelen finamente 5 partes en peso de una materia activa y 5 partes en peso de talco. Combinando con esta mezcla 90 partes en peso más de talco, se obtiene un polvo para espolvoreo al 5 %, el cual puede emplearse como mezcla de partida para diluciones 1:1 destinadas al ensayo escalonado de la materia activa contra los parásitos domésticos y los de las provisiones.

25. Se colocan en cubetas de vidrio, sobre papel de filtro que se ha tratado con 2 g de la formulación al 5 %, los animales de experimentación:

- cucaracha alemana
(Phyllodromia germanica)
- cucaracha americana
(Periplaneta americana)
- 5. - cucaracha rusa
(Blatta orientalis)
- escarabajo molinero imago
(Tenebrio molitor) larva
- dermestio imago
10. (Dermestes frischii) larva
- dermestino peletero larva
(Attagenus pello)
- grillo doméstico
(Acheta domesticus)
- 15. - gorgojo del trigo
(Sitophilus granarius).

La cantidad de materia activa en el papel de filtro es así de 100 mg de SA/m².

20. Mediante diluciones 1:1 se obtienen formulaciones de materia activa al 2,5 %, 1,25 %, 0,6 %, 0,31 % y 0,16 %, las cuales corresponden a una cantidad de materia activa de 50, 25, 12,5, 6,2 y 3,1 mg de SA/m² cuando se emplean 2 g de la formulación en polvo respectiva por cubeta de vidrio.

25. Los compuestos según el Ejemplo 1 mostraron en esta prueba acción por contacto sobre Phyllodromia germanica, Periplaneta americana, Blatta orientalis, Tenebrio molitor, Dermestes frischii, Attagenus pello, Acheta domesticus y Sitophilus granarius.

C) Acción por contacto sobre los adultos de Aedes aegypti

5. En cápsulas de Petri, se aplicaron por medio de una solución acetónica 1 mg, 0,1 mg, 0,01 mg y 0,001 mg, respectivamente, de materia activa por cápsula. Todos los ensayos se efectuaron por dos veces, con 10 mosquitos para cada concentración. En la evaluación se tomó en cuenta tanto la rapidez de acción como la cantidad aplicada para una mortalidad del 100 %.
10. Los compuestos según el Ejemplo 1 mostraron en esta prueba acción favorable contra los adultos del Aedes aegypti.

Ejemplo 3

Acción contra Chilo suppressalis

15. En macetas de plástico que tenían 17 cm de diámetro superior se plantaron cada vez 6 plantas de arroz de la especie Caloro, las cuales se cultivaron hasta alcanzar 60 cm aproximadamente de altura. La infestación con larvas de Chilo suppressalis (L₁; 3 a 4 mm de longitud) se efectuó dos días después de la aplicación de la materia activa en forma de granulado (cantidad de empleo: 9 kg de substancia activa por hectárea) en el agua de arrozal. La evaluación de la acción insecticida se realizó a los 10 días de la aplicación del granulado.
- 20.
- 25.

Los compuestos según el Ejemplo 1 resultaron en esta prueba eficaces contra Chilo suppressalis.

Ejemplo 4Acción contra las garrapatasA) Rhipicephalus bursa

5. Se contaron en un tubito de vidrio 5 garrapatas adultas o 50 larvas de garrapata cada vez y se las sumergió por 1 a 2 minutos en 2 cc de una emulsión acuosa de una serie de diluciones con 100, 10, 1 o 0,1 ppm, respectivamente, de la substancia de ensayo, Luego se tapó el tubito con una torunda de algodón normalizada y se le puso cabeza abajo, para que la emulsión de materia activa fuera absorbida por la guata.
- 10.

La evaluación se efectuó para los adultos al cabo de dos semanas y para las larvas al cabo de dos días. Para cada ensayo se hicieron dos repeticiones.

15. B) Amblyomma hebraeum

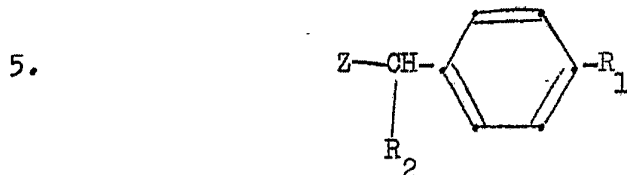
Con una serie de diluciones análoga a la de la prueba A se efectuaron ensayos con 20 larvas cada vez.

20. Los compuestos según el Ejemplo 1 resultaron en estas pruebas eficaces contra los adultos y las larvas de Rhipicephalus bursa y contra las larvas de Amblyomma hebraeum.

REIVINDICACIONES

25. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas nº 1619/73 del 5 de Febrero de 1973 y nº 17552/72 del 14 de Diciembre de 1973.

1.- Procedimiento para la preparación de nuevos difenilos de la fórmula

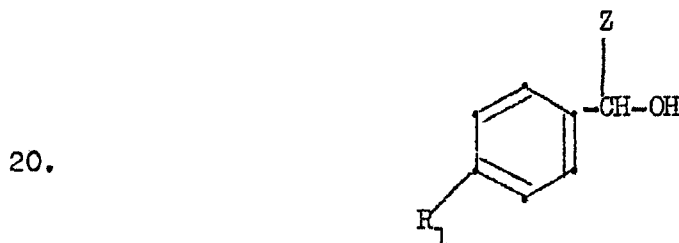


en la que

10. R_1 significa alquilo de C_1-C_3 ,
 R_2 significa p-alcoxilo de C_1-C_3 -fenilo,
 p-alquilo de C_1-C_3 -mercaptofenilo o
 3,4-metilendioxifenilo y

Z significa $O_2N-\underset{\underset{|}{2}}{CH}-CH_3$ o $O_2N-\underset{\underset{|}{1}}{CH}-C_2H_5$,
 que constituyen materia activa en agentes antiparasitarios,

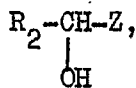
15. caracterizado por hacerse reaccionar un compuesto de la fórmula



en presencia de un agente de condensación, con un compuesto de la fórmula

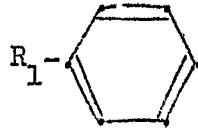
25. R_2H ;

y opcionalmente, siguiendo el mismo método,



en presencia de un agente de condensación, con un compuesto de la fórmula

5.



cuyas fórmulas,

R₁, R₂ y Z tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes.

10.

2.- Procedimiento para la preparación de nuevos difenilos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 19 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

15.

Madrid, a

p.a.

JAIMÉ ISERN

P. P.

Firmado: FELIPE PRIETO

fm.