

436.980

Int. Cl. 2:

C07C/A01N

PATENTE
DE
INVENCION

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS ETHERES Y
TIOTERES BENCENICOS", a favor de la firma suiza CIBA-GEI
GY AG residente en BASEL (Suiza).

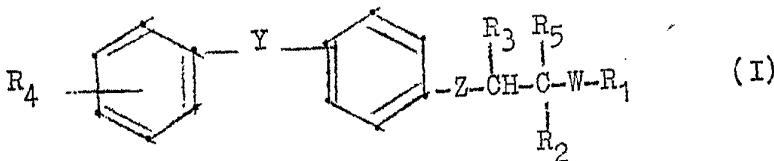
CONCEDIDA

10 DIC. 1976

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a los compuestos de la

fórmula



en la que

W y Z

significan cada uno -O- ó -S-,

Y

significa -CH₂-, -CO- ó -S-,

10.

5. R_1 significa alquilo de C_1-C_6 , alquenilo de C_2-C_4 , halogenalquenilo de C_2-C_4 , alquinilo de C_3-C_4 , cicloalquilo de C_3-C_6 o bencilo,
 R_2 significa hidrógeno, metilo o etilo,
 R_3 significa hidrógeno o metilo
o bien
 R_2 y R_3 junto con la cadena significan un anillo pentagonal o hexagonal, saturado,
10. R_4 significa hidrógeno, metilo o halógeno
y
 R_5 significa hidrógeno o metilo,

al procedimiento para prepararlos y a su empleo para combatir a los parásitos.

15. Las cadenas de alquilo, alquenilo o alquinilo en R_1 pueden ser lineales o ramificadas. Ejemplos de ellas son, entre otros: metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, butilo normal, isobutilo, butilo secundario, butilo terciario, n-pentilo, n-hexilo y sus isómeros, alilo, metalilo, propargilo, etc. Por su acción se prefieren especialmente
20. los compuestos de la fórmula I en que

- W y Z significan cada uno -O- ó -S-,
Y significa $-CH_2-$ ó -S-,
 R_1 significa alquilo de C_1-C_6 , alquenilo de C_2-C_4 , Cl-alquenilo de C_3-C_4 o alquinilo de C_3-C_4 ,
25. R_2 significa hidrógeno o metilo,
 R_3 y R_5 significan hidrógeno y
 R_4 significa bromo,

Pero se prefieren en particular los compuestos

de la fórmula I en que

W y Z significan cada uno -O-,

Y significa -CH₂- ó -S-,

R₁ significa metilo, etilo, isopropilo, isobu-

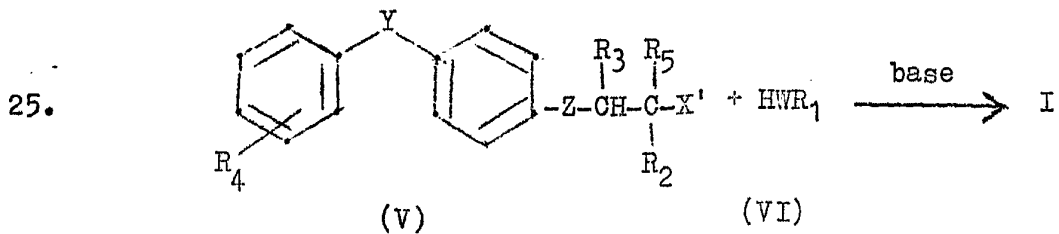
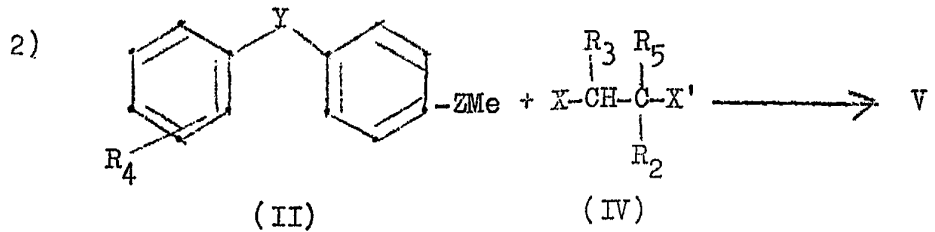
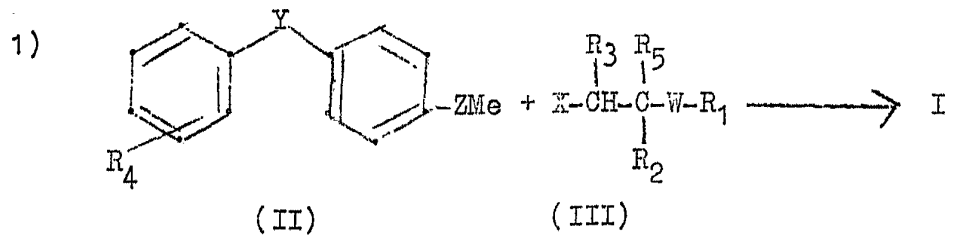
5. tilo, butilo secundario, alilo o propargilo,

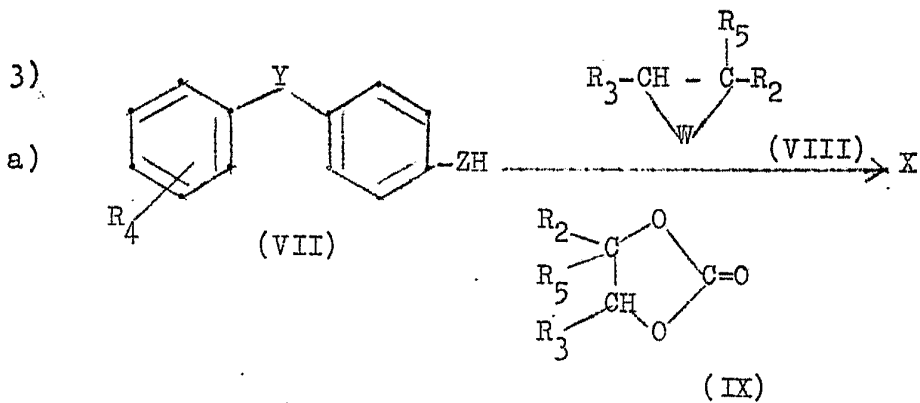
R₂ significa hidrógeno o metilo

y

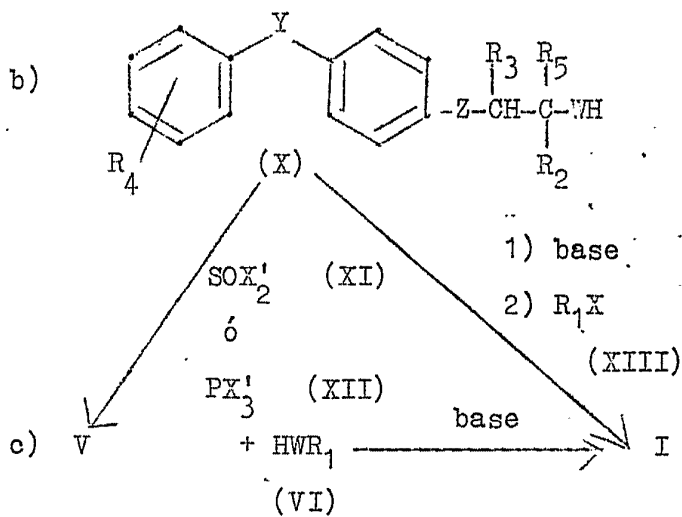
R₃, R₄ y R₅ significan cada uno hidrógeno.

10. Los compuestos de la fórmula I pueden prepararse, por ejemplo, según los métodos ya conocidos siguientes :



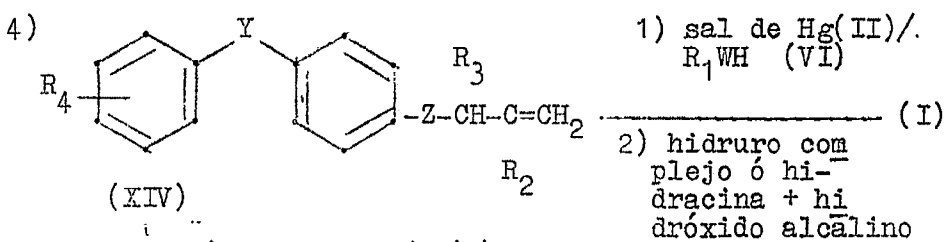


5.



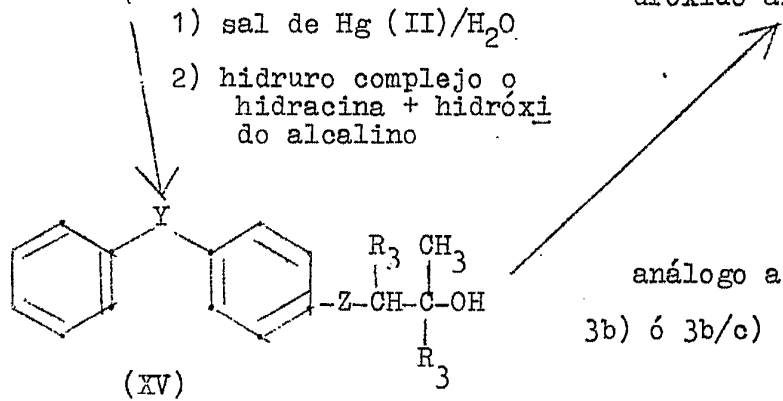
10.

15.



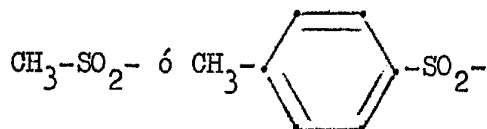
20.

25.



En las fórmulas II a XV los símbolos R_1 a R_5 , W, Y y Z tienen el mismo significado que se les ha atribuido para la fórmula I, X representa halógeno, X' representa halógeno,

5.



y Me representa un metal del grupo principal I o II del Sistema Periódico.

10.

Los compuestos de la fórmula I son aptos para combatir a parásitos vegetales y animales de diversa índole.

15.

En particular, son aptos para combatir a los insectos de las familias: acrididos, blátidos, gríllidos, grilloalpídeos, tetigónidos, cimícidos, pirocócidos, redúvidos, afídidos, delfácidos, diaspídidos, pseudocócidos, crisomélidos, coccinélidos, brúquidos, escarabeados, derméstidos, tenebriónidos, curculiónidos, tineidos, noctúidos, limántridos, pirálidos, galéridos, culícidos, tipúlidos, estomóxidos, múscidos, califóridos, tripétidos, pulícidos y asimismo a los acáridos de la familia de los tetraníquidos.

20.

25.

La acción insecticida y acaricida puede ensancharse considerablemente y adaptarse a circunstancias determinadas por adición de otros insecticidas y/o acaricidas.

En calidad de aditivos son aptos, por ejemplo: los compuestos de fósforo orgánicos, los nitrogenoles y sus derivados,

las formamidas,
las ureas,
los carbamatos o hidrocarburos clorados y
los piretroides.

5. Los compuestos de la fórmula I pueden utilizarse por sí 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 materias usuales en la técnica de las formulaciones, como, por ejemplo, materias naturales o regeneradas, disolventes, dispersantes, humectantes, fijadores, espesantes, aglomerantes y/o abonos.
10. ca de las formulaciones, como, por ejemplo, materias naturales o regeneradas, disolventes, dispersantes, humectantes, fijadores, espesantes, aglomerantes y/o abonos.

15. Para la aplicación, los compuestos de la fórmula I pueden elaborarse en forma de agentes de espolvoreo, con centrados de emulsión, granulados, dispersiones, sprays, soluciones o suspensiones, en la formulación acostumbrada que pertenece al conocimiento común de la técnica de las aplicaciones.

20. La preparación de los agentes según este invento se efectúa de manera ya conocida, por mixturación y/o mlturación íntimas de materias activas de la fórmula I con las substancias de vehículo apropiadas, eventualmente con adición de dispersantes o disolventes inertes para las materias activas. Estas pueden hallarse y emplearse en las formas de elaboración siguientes :
- 25.

Formas de presentación sólidas: agentes de espolvoreo,
agentes de esparcimiento,
granulados, granulos de envoltura, granulados de im

pregnación y granulados homogéneos.

Formas de presentación líquidas :

5. a) Concentrados de materia activa dispersables en agua : polvos para aspersiones (polveros humectables), pastas, emulsiones,
- b) Soluciones.

10. El contenido de materia activa en los agentes aquí descritos se halla entre 0,1 y 95 %.

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

Agentes de espolvoreo:

15. Para preparar: a) un agente de espolvoreo 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;

20. 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 sustancias de vehículo y se muele.

25. Granulado :

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

5 partes de materia activa,
0,25 partes de epíclorohidrina,

0,25 partes de éter cetilpoliglicólico,
3,50 partes de polietilenglicol y
91 partes de caolín (de tamaño granular
0,3 a 0,8 mm).

5. Se mezcla la substancia activa con la epiclороhidrina y se disuelve la mezcla con 6 partes de acetona; luego se añaden el polietilenglicol y el éter cetilpoliglicólico. La solución así obtenida se rocía sobre el caolín y a continuación se evapora en vacío la acetona.

10. Polvo para aspersiones:

Para preparar a) un polvo para aspersiones al 40 %, b) y c) un polvo para aspersiones al 25 % y d) un polvo para aspersiones al 10 %, se emplean los ingredientes siguientes :

15. a) 40 partes de materia activa,
5 partes de ácido ligninsulfónico, sal sódica,
1 parte de ácido dibutilnaftalinsulfónico,
sal sódica, y
54 partes de ácido silícico;
20. b) 25 partes de materia activa,
4,5 partes de ligninsulfonato cálcico,
1,9 partes de mezcla 1:1 de creta de Champagne e
hidroxietilcelulosa,
1,5 partes de dibutil-naftalinsulfonato sódico,
25. 19,5 partes de ácido silícico,
19,5 partes de creta de Champagne y
28,1 partes de caolín;
- c) 25 partes de materia activa,
2,5 partes de isoóctilfenoxi-polioxietilen-etanol,

- 1,7 partes de mezcla 1:1 de creta de Champagne e hidroxietilcelulosa,
8,3 partes de silicato sódico de aluminio,
16,5 partes de kieselgur y
5. 46 partes de caolín;
d) 10 partes de materia activa,
3 partes de mezcla de las sales sódicas de sulfatos saturados de alcohol graso,
5 partes de condensado de ácido naftalinsulfónico
10. y formaldehído y
82 partes de caolín.

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

Concentrados emulgibles:

- Para preparar a) un concentrado emulgible al 10%,
20. b) un concentrado emulgible al 25 % y c) un concentrado emulgible al 50 %, se emplean las materias siguientes :
a) 10 partes de materia activa,
3,4 partes de aceite vegetal epoxidado,
3,4 partes de un emulgente de combinación constituido por éter poliglicólico de alcohol graso y sulfonato de alquilarilo, sal cálcica,
25. 40 partes de dimetilformamida,
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 gra-
so,
5. 5 partes de dimetilformamida y
57,5 partes de xileno;
c) 50 partes de materia activa,
4,2 partes de éter tributilfenol-poliglicólico,
5,8 partes de dodecibencensulfonato de
10. calcio,
20 partes de ciclohexanona y
20 partes de xileno.

De tales concentrados pueden prepararse por di-
lución con agua emulsiones de cualquier concentración que
se desee.

15.

Agentes para aspersiones:

Para preparar a) un agente para aspersiones al
5 % y b) un agente para aspersiones al 95 %, se usan los
ingredientes siguientes :

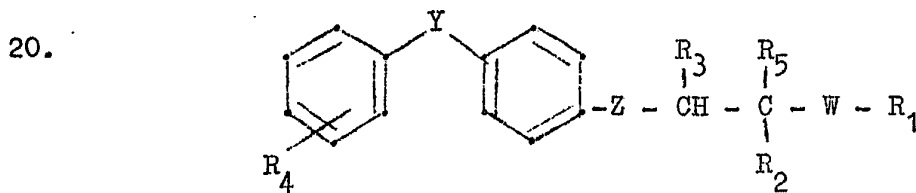
20. a) 5 partes de materia activa,
1 parte de epiclorohidrina y
94 partes de bencina (de límites de ebullición
160 - 190° C);
b) 95 partes de materia activa y
25. 5 partes de epiclorohidrina.

EJEMPLO 1

A una mezcla de 36,8 g de 4-bencilfenol, 40 g
de carbonato potásico anhidro, finamente pulverizado,
0,5 g de yoduro potásico, 0,1 g de hidroquinona 90 cc de

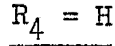
- triamida de ácido hexametilfosfórico y 90 cc de dimetilformamida se añaden a gotas, con una temperatura del baño de 105 a 110° C y en el curso de una hora, mientras se agita, 28,2 g de éter 2-cloroetil-etílico y se mantiene la mezcla a dicha temperatura por 20 horas más. Para la elaboración final, se vierte la mezcla reaccional enfriada en unos 800 cc de agua con hielo y se extrae repetidamente con éter. Las fases etéreas, reunidas, se lavan con lejía potásica al 10% y luego neutramente con solución saturada de cloruro sódico, se secan sobre sulfato sódico y se tratan con carbón activo. Después de separar por destilación el disolvente, se cromatografía el producto bruto en gel de sílice (eluyente: éter dietílico/hexano 1:4), con lo que se obtiene 1-bencil-4-(2-etoxi-etoxibenzeno puro (n_D^{20} : 1,5502).
5. Para la elaboración final, se vierte la mezcla reaccional enfriada en unos 800 cc de agua con hielo y se extrae repetidamente con éter. Las fases etéreas, reunidas, se lavan con lejía potásica al 10% y luego neutramente con solución saturada de cloruro sódico, se secan sobre sulfato sódico y se tratan con carbón activo. Después de separar por destilación el disolvente, se cromatografía el producto bruto en gel de sílice (eluyente: éter dietílico/hexano 1:4), con lo que se obtiene 1-bencil-4-(2-etoxi-etoxibenzeno puro (n_D^{20} : 1,5502).
10. Después de separar por destilación el disolvente, se cromatografía el producto bruto en gel de sílice (eluyente: éter dietílico/hexano 1:4), con lo que se obtiene 1-bencil-4-(2-etoxi-etoxibenzeno puro (n_D^{20} : 1,5502).
15. Después de separar por destilación el disolvente, se cromatografía el producto bruto en gel de sílice (eluyente: éter dietílico/hexano 1:4), con lo que se obtiene 1-bencil-4-(2-etoxi-etoxibenzeno puro (n_D^{20} : 1,5502).


De manera análoga pueden prepararse también los compuestos siguientes :




25.

A line graph with a horizontal axis and a vertical axis. The line starts at a high point on the left, remains relatively flat for a short distance, then slopes downward steadily to a lower point on the right, where it becomes horizontal again.



	R_1	R_2	R_3	R_5	W	Y	Z	Datos físicos
	$-CH_2-C\equiv CH$	H	H	H	-O-	$-CH_2-$	-O-	
5.	$-C_3H_7$	H	H	H	"	"	"	n_D^{20} 1,5447
	$-C_4H_9$	H	H	H	"	"	"	n_D^{20} 1,5391
	$-C_3H_7$ (i)	H	H	H	"	"	"	n_D^{20} 1,5410
	$-CH_2-CH=CH_2$	H	H	H	"	"	"	
	$-CH_2-CH=CH-Cl$	H	H	H	"	"	"	
10.	$-CH=CH_2$	H	H	H	"	"	"	
	$-CH_2-C\equiv OH$	$-CH_3$	H	H	"	"	"	
	"	H	$-CH_3$	H	"	"	"	
	"	$-CH_2-CH_2-CH_2-$		H	"	"	"	
	$-C_2H_5$		H	H	"	"	"	
15.	$-CH_2-C\equiv CH$	"	H	H	"	"	"	
	$-C_2H_5$	$-CH_3$	H	$-CH_3$	"	"	"	n_D^{20} 1,5422
	$-CH_3$	H	H	H	"	"	"	n_D^{20} 1,5596
	$-C_2H_5$	$-CH_3$	H	H	"	"	"	
	$-C_4H_9$ (i)	"	H	H	"	"	"	
20.	$-C_2H_5$	H	$-CH_3$	H	"	"	"	
	$-CH_2-C\equiv CH$	H	"	H	"	"	"	
	$-C_2H_5$	$-CH_3$	"	H	"	"	"	
	$-CH_2-C\equiv CH$	"	"	H	"	"	"	
	$-C_2H_5$	$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$		H	"	"	"	
25.	$-CH_2-C\equiv CH$	"	"	H	"	"	"	
	"	H	H	H	"	"	-S-	
	$-C_2H_5$	H	H	H	"	"	"	
	$-C_3H_7$ (i)	H	H	H	-S-	"	-O-	

$R_4 = H$

	R_1	R_2	R_3	R_5	W	Y	Z	Datos físicos
5.	-C ₂ H ₅ -CH ₃	H H	H H	H H	-S- "	-CH ₂ "	-O- "	n_D^{20} 1,5862
10.	-C ₂ H ₅ -CH ₂ -C≡CH -CH-C≡CH CH ₃ -C ₄ H ₉ (i) -C ₂ H ₅ -CH ₂ -C≡CH	H H H H H -CH ₃ H	H H H H H H H	H H H H H H H	" " " " " " "	 " " " " " " -S-	" " " " " " "	n_D^{20} 1,5832 n_D^{20} 1,6025
15.	" -C ₂ H ₅ "	-CH ₃ " - 	-CH ₃ " H	H H H	" " "	 " " "	" " "	
20.	-CH ₃ -CH ₂ -C≡CH	" -CH ₃	H H	H H	" "	" -S-	" "	n_D^{20} 1,5889
25.	-C ₂ H ₅ -C ₃ H ₇ -CH ₂ -CH=CHCl -C ₂ H ₅ -CH ₂ -C≡CH -CH ₂ -CH=CH-CH ₃ -C ₂ H ₅ -C ₃ H ₇	H H H H H H H H	-CH ₃ H H H H H H	H H H H H H H	" " " " " " "	 " " " " -S- " " -O-	" " " " " " " " "	n_D^{20} 1,5983 n_D^{20} 1,6042 n_D^{20} 1,5906 n_D^{20} 1,5875

$R_4 = H$

	R_1	R_2	R_3	R_5	W	Y	Z	Datos físicos
5.	-CH ₃	H	H	H	-S-	-S-	-O-	n_D^{20} 1,6269
	i-C ₃ H ₇	H	H	H	-O-	"	"	n_D^{20} 1,5718
	-CH ₂ -C≡CH	H	H	H	"	O	"	
	-C ₂ H ₅	H	H	H	"	-S-	"	n_D^{20} 1,5808
	"	-CH ₃	H	H	"	"	"	n_D^{20} 1,5709
10.	-CH ₂ -C≡CH	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -		H	"	O	"	

$R_5 = H$

	R_1	R_2	R_3	R_4	W	Y	Z	Datos físicos
15.	i-C ₃ H ₇	H	H	4-Br	-O-	-S-	-O-	P.f.: 36-37°C
	"	H	H	4-CH ₃	"	"	"	n_D^{20} 1,5718
	-C ₂ H ₅	H	H	"	"	"	"	n_D^{20} 1,5808
	-CH ₂ -C≡CH	H	H	H	-S-	-CH ₂ -	"	
	-CH ₃	-CH ₃	H	H	-O-	"	"	
20.	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	"	H	H	"	"	"	
	-CH ₃	H	H	H	"	"	"	
	-CH ₂ -CH=CH ₂	H	H	H	"	"	"	
	-CH ₃	H	-CH ₃	H	"	"	"	
	-CH ₂ -C≡CH	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -		H	"	"	"	
25.	"	"	"	H	"	-S-	"	
	-CH-C≡CH	H	H	H	"	-CH ₂ -	"	
	CH ₃							

EJEMPLO 2

A) Acción por contacto sobre las larvas de *Dysdercus fasciatus*

5. Se depositó con pipeta en una cubeta de aluminio una cantidad determinada de una solución acetónica al 0,1% de materia activa (correspondiente a 10 mg de SA/m²) y se la distribuyó uniformemente.

10. Después de evaporada la acetona, se colocaron en la cubeta tratada, que contenía alimento y guata húmeda, 10 larvas del quinto estadio del *Dysdercus fasciatus*. Se cubrió luego la cubeta con una tapa cribada y al cabo de unos 10 días, o sea tan pronto como los animales de control hubieron realizado la muda de adultos, se examinaron los animales de experimentación para contar el número de
15. adultos normales.

Los compuestos según el ejemplo 1 mostraron buena acción en esta prueba.

B) Acción por contacto sobre las larvas de *Aedes aegypti*

20. En un vaso que contenía una solución de la sustancia activa (concentración: 5 ppm) se depositaron unas 20 larvas de dos días del mosquito de la fiebre amarilla (*Aedes aegypti*). Se cubrió luego el vaso con una tapa cribada, y en cuanto los animales de experimentación hubieron cumplido la muda de adultos, se examinaron los animales de experimentación y se determinó el número porcentual de adultos normales en comparación con los controles.
25.

Los compuestos según el Ejemplo 1 mostraron buena acción en esta prueba.

C) Acción por contacto sobre las crisálidas de *Tenebrio*

molitor.

5. Se depositó con pipeta en una cubeta de aluminio una cantidad determinada de una solución acetónica al 0,1 % de la materia activa, correspondiente a 10 mg de SA/m², y se la distribuyó uniformemente.

Una vez evaporada la acetona, se colocaron sobre la superficie tratada 10 crisálidas recién mudadas. Luego se cubrió la cubeta con una tapa cribada.

10. Cuando los animales de control hubieron salido en forma de imagos de su envoltura, se examinaron los animales de experimentación para averiguar el número de adultos normales.

Los compuestos según el Ejemplo 1 mostraron buena acción en esta prueba.

15.

EJEMPLO 3

A) Acción contra la Musca domestica.

20.

Se pesaron cada vez en un vaso 50 g de substrato CSMA para cresas y de una solución acetónica al 1 % se depositaron con pipeta dos veces para cada substancia activa 2,5 cc cada vez de ésta para 50 g de substrato para cresas. Después de mezclar el substrato tratado, se dejó evaporar el disolvente. Luego se aplicaron para cada materia activa 25 cresas de un día, 25 cresas de dos días, 25 cresas de 3 días y alrededor de 50 huevos de mosca. Al final de la crisalidación, se arrastraron las crisálidas y se las contó.

25.

Diez días más tarde se determinó el número de moscas que habían hecho eclosión y se comprobó así un eventual influjo en la metamorfosis.

Los compuestos según el Ejemplo 1 mostraron en esta prueba buena acción contra la Musca domestica.

B) Acción contra Ephestia kühniella.

5. Se formularon como polvo al 5 %, en dos vasos, 50 g de harina de trigo con cierta cantidad de materia activa, de modo que la concentración fuera de 0,05 %.

10. Se depositaron en cada vaso (25 g de harina) 10 larvas de Ephestia kühniella, y en el curso de 8 semanas se examinó el aspecto de la pululación y el número de mariposas.

Los compuestos según el Ejemplo 1 mostraron en esta prueba buena acción contra Ephestia kühniella.

EJEMPLO 4

Acción contra los ácaros hiladores.

15. Doce horas antes de la prueba de la acción acaricida se cubrieron con un trozo de hoja infestado, procedente de una cría en masa de Tetranychus urticae, unas plantas de Phaseolus vulgaris (habichuela enana). Los estadios móviles que pasaron a las plantas se pulverizaron
20. mediante un pulverizador de cromatografía con los preparados de ensayo emulsionados, en concentración de 0,04 %, procediendo de modo que no se produjera ningún goteo del caldo de aspersión. Al cabo de 2 a 7 días se examinaron
25. bajo el binocular larvas, adultos y huecos, para evaluar los individuos vivos y muertos, y se expresó el resultado en tanto por ciento. Durante el tiempo de "latencia", las plantas tratadas se mantuvieron a 25° C en cámara de invernadero.

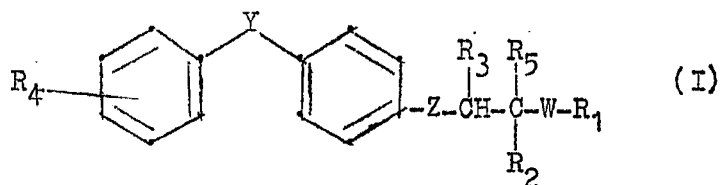
Los compuestos según el Ejemplo 1 mostraron en

esta prueba buena acción contra los huevos, las larvas y los adultos del Tetranychus urticae.

REIVINDICACIONES

5. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 5756/74 del 26 de abril de 1974 y nº 3260/75 del 14 de marzo de 1975.

10. 1.- Procedimiento para la preparación de nuevos éteres y tioéteres bencénicos, de la fórmula general



15.

en que

W y Z significan cada uno -O- ó -S-,

Y significa -CH₂-, -CO- ó -S-,

R₁ significa alquilo de C₁-C₆, alquenilo de

20.

C₂-C₄, halogenalquenilo de C₂-C₄, alquinilo de C₃-C₄, cicloalquilo de C₃-C₆ o bencilo,

R₂ significa hidrógeno, metilo o etilo,

R₃ significa hidrógeno o metilo

o bien

25.

R₂ y R₃ junto con la cadena significan un anillo pentagonal o hexagonal, saturado,

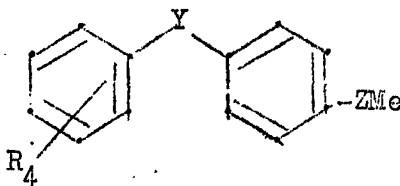
R₄ significa hidrógeno, metilo o halógeno

y

R₅ significa hidrógeno o metilo,

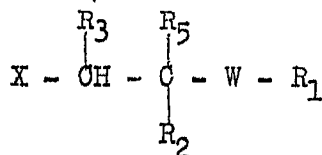
que constituyen la materia activa en la formulación de agentes antiparasitarios, para combatir parásitos animales y vegetales y en especial insectos y representantes del orden Acarina, caracterizado por hacerse reaccionar.

5. un compuesto de la fórmula



10.

con un compuesto de la fórmula



15.

donde

R_1 a R_5 , W, Y y Z

tienen el mismo significado que se les ha asignado antes,

X representa halógeno

20.

y

Me representa un metal del primer o segundo grupo principal del Sistema Periódico.

2.- Procedimiento para la preparación de nuevos éteres y tioéteres bencénicos.

25.

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

Madrid, a 25 de abril de 1975

p.a.

JAIME ISERN

p. p.

Firmado: JOSE F. NIETO