

Case K.20 + K.22



11.11.1934

306616

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

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR PARASITICIDAS", a favor de la firma italiana MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, residente en MILAN (Italia), Largo G. Donegani, 1-2.

=.=

MEMORIA DESCRIPTIVA

El objeto de este invento es una nueva clase de ésteres aromáticos fluorados, de la fórmula general



donde \underline{m} es cero o 1, \underline{n} es cero o 1 cuando $m = n = 1$

5. R en un núcleo aromático, más particularmente un núcleo fenecílico (substituido optativamente por un halógeno, de preferencia cloro, $-OCH_3$ o NO_2), un grupo difenílico o un grupo naftílico, mientras que cuando $m = n =$ cero R es un grupo estirilico, mercaptolilico o difenilmetílico

306616



Además, otro objeto de este invento son las composiciones pesticidas que contienen los citados ésteres, así como su uso contra algunos parásitos de las plantas y en particular contra los huevos en invierno y de verano de los ácaros y los insectos.

Se sabe que entre las substancias pesticidas existen algunas particularmente activas contra los huevos de los ácaros y los insectos; a causa de esta actividad específica, se las emplea de ordinario para combatir dichas plagas.

En el caso del ácaro *Metatetranychus ulmi* Kock, para evaluar la acción ovicida del producto se necesita, sin embargo, determinar si es activo contra los huevos de verano o contra los huevos de invierno

En efecto, es bien sabido que los huevos de invierno son atacados con bastante menos facilidad por los agentes pesticidas que los huevos de verano.

La represión de los huevos de invierno ofrece indudablemente ventajas. Sin embargo, para obtener buenos resultados con los productos que suelen emplearse (por ejemplo, aceites y sus mezclas con ésteres fosfóricos) es preciso actuar después de abrirse los capullos y con una sincronización muy adecuada de las pulverizaciones

Las condiciones atmosféricas desfavorables constituyen con frecuencia un obstáculo para ello, mientras que por otra parte pueden producirse efectos fitotóxicos cuando el tratamiento se efectúa en un estadio vegetativo demasiado

306616



DIC. 1944

avanzado. El tratamiento en la mitad del invierno no presenta evidentemente estas dificultades, evita también los daños a las numerosas especies de insectos útiles y elimina los riesgos relacionados con la permanencia en las plantas de residuos de las sustancias utilizadas en los tratamientos. Además, en la práctica, la posibilidad de combatir los huevos de los ácaros y de los insectos en invierno, o sea en una época en que los obreros de las empresas cultivadoras de frutos están menos ocupados, constituye sin duda una ventaja.

Los tratamientos en mitad del invierno se efectuaban hasta ahora con aceites minerales, con aceites derivados del alquitrán o con mezclas de ellos; pero con escasos resultados por la particular resistencia de los huevos de invierno, o bien con daños para las plantas si las aplicaciones, en dosis muy altas, se repetían durante varios años.

La peticionaria ha descubierto ahora, sorprendentemente, y este es un objeto del invento que aquí se expone, que los compuestos pertenecientes a la clase (I) no solo tienen gran actividad contra los huevos de invierno de los ácaros y los insectos en los tratamientos efectuados durante el invierno, sino que además son activos contra los ácaros adultos y contra sus huevos de verano.

También se ha descubierto, sorprendentemente, que los

306616



compuestos pertenecientes a esta clase son poco activos contra otros insectos fitófagos; en otras palabras, puede afirmarse que tienen una acción selectiva y que actúan, selectivamente, solo contra algunas especies y no contra

5. otras.

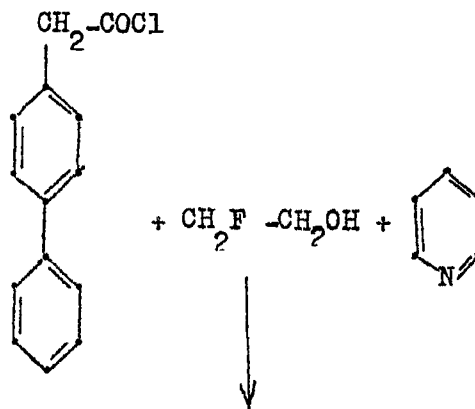
Los compuestos que constituyen objeto de este invento se preparan mediante esterificación de alcohol beta-fluoro-etílico con los ácidos correspondientes a los diversos significados de R, procediendo de acuerdo con la técnica conocida.

10.

Así, por ejemplo, el éster betafluoroetílico del ácido difenilacético (que de ahora en adelante se llamará 'M 2060') puede obtenerse según uno de los procedimientos preferidos que siguen:

15. a) haciendo reaccionar el cloruro de ácido difenilacético con alcohol betafluoroetílico, en presencia de piridina:

20.

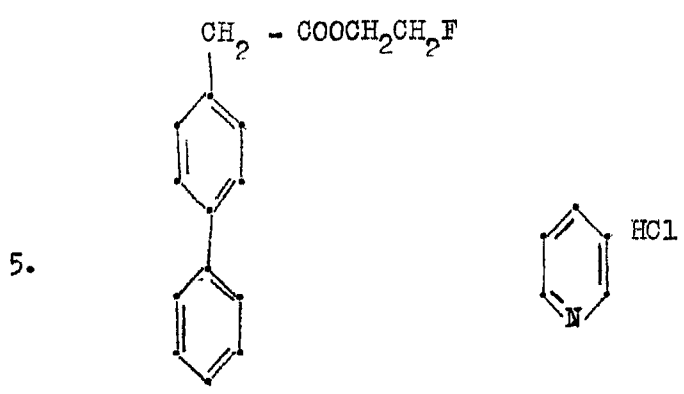


25.

360016



Disponible



10. 7,2 g de alcohol betafluoroetílico y 8,7 g de piridina se disuelven en 50 cc de cloruro de metileno; a la solución agitada se añaden en 20 minutos y a temperaturas entre 0° y +2°C 23 g de cloruro de ácido difenililacético (preparado por acción de cloruro de tionilo sobre el ácido difenililacético; J. Org. Chem. 11, 798 - 802, 1946) disueltos en 50 cc de cloruro de metileno.
- 15.

Terminada la adición, se deja que la temperatura alcance la temperatura ambiente y se lava la mezcla por tres veces con 100 cc de agua. Después de secar sobre CaCl_2 , se evapora el disolvente bajo presión reducida. El residuo obtenido consta de 18 g de una substancia sólida, constituida predominantemente por el éster betafluoroetílico del ácido difenilacético.

20.

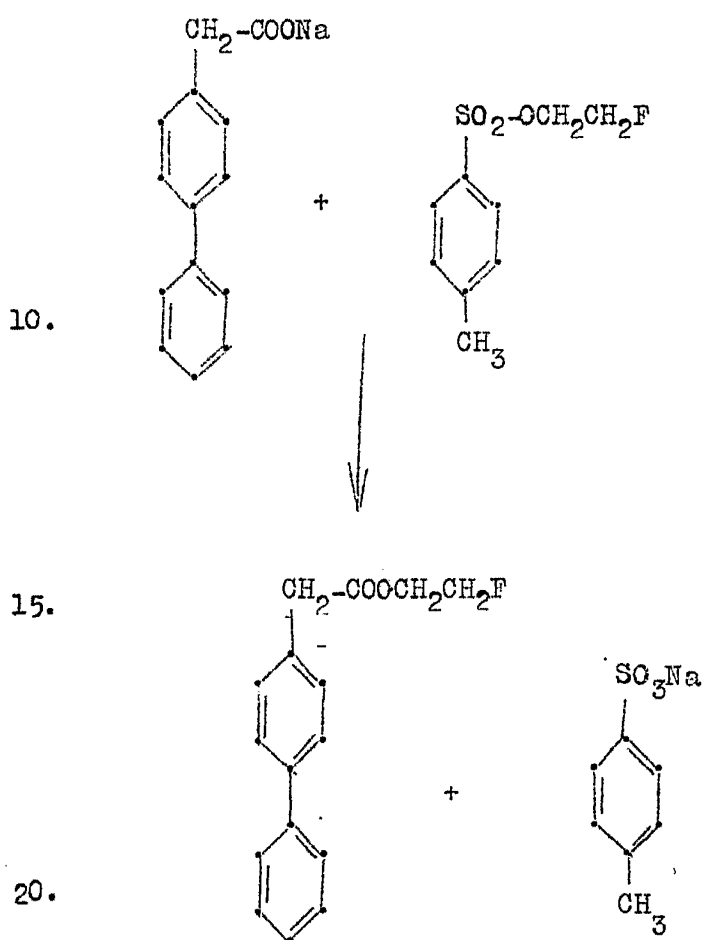
Mediante cristalización en n-hexano se obtiene en forma cristalina el producto puro, que tiene:

306616



- punto de fusión = 60,5-61,5°C
- F calculado = 7,36%
- F hallado = 7,17% ;

b) por reacción de una sal alcalina del ácido difenililacético con p-toluensulfonato de betafluoroetilo:



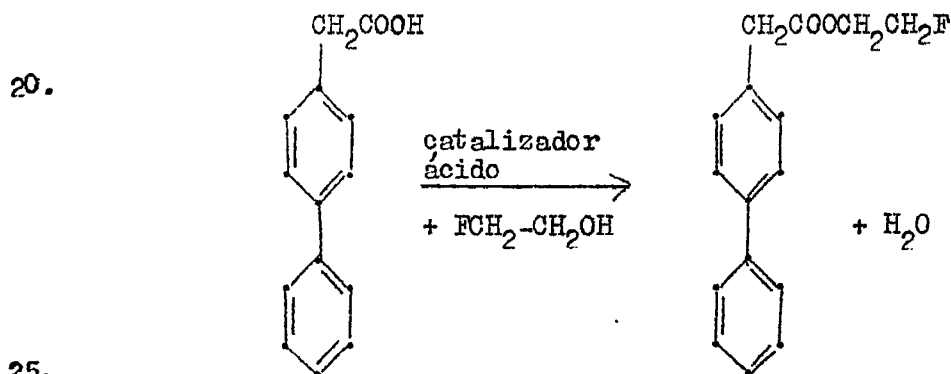


36 g de hidróxido sódico al 45,5% se añaden a 87 g de ácido difenililacético suspendidos en 400 cc de agua.

5. A la solución así obtenida se añaden 72,8 g de p-toluensulfonato de beta-fluoro-etilo (preparado según Millington & Pattison, Can. J. Chem. 34, 1532-40, 1956) y luego se somete todo ello a reflujo durante 5 horas. Se enfria la mezcla reaccional, se filtra el precipitado y se lava éste cuidadosamente con agua.

10. Se obtienen 83 g de un producto constituido predominantemente por el éster beta-fluoro-etílico del ácido difenililacético. Esta substancia puede obtenerse en estado puro mediante cristalización o mediante destilación en alto vacío (punto de ebullición a 0,05 mm de Hg = alrededor de los 135°C);

15. c) haciendo reaccionar ácido difenililacético con alcohol beta-fluoroetilico en presencia de un catalizador ácido y de un disolvente que forma una mezcla azeotrópica con el agua:



306616



33,7 g de alcohol betafluoroetílico y 52 g de ácido p-toluensulfónico se añaden a 63,6 g de ácido difenililacético suspendidos en 200 cc de benceno.

5. Se calienta la mezcla hasta el punto de ebullición, en tanto que el agua formada durante esta reacción se elimina destilando la mezcla azeotrópica de benceno y agua.

Se enfría la mezcla reaccional, se la lava con H_2O , luego con una solución diluida de Na_2CO_3 y por último otra vez con agua.

10. Evaporando la solución bencénica bajo presión reducida se obtiene un residuo de 72 g de un producto que tiene un punto de fusión de 53-56°C, constituido prevalentemente por el éster betafluoroetílico del ácido difenililacético.

15. Este éster puede obtenerse en estado puro mediante cristalización o mediante evaporación en alto vacío.

Los ejemplos que siguen, en los cuales se obtienen otros compuestos comprendidos en la fórmula general, ilustran el invento sin limitar su alcance.

20. E J E M P L O 1

En un matraz de 1/2 litro, provisto de agitador, termómetro y embudo de goteo, se cargan las substancias siguientes:

25. 18.2 g de alcohol beta-fluoroetílico



21,8 g de piridina

80,0 cc de CH_2Cl_2

5. Luego se añaden a gotas, a temperatura de $0^\circ\text{-}2^\circ\text{C}$,
agitando y en el curso de 1/2 hora, 49.87 g del cloruro
del ácido p-nitrofenilacético, disueltos en 80 cc de
 CH_2Cl_2 .

Se refriega la reacción exotérmica con un baño de
hielo y sal.

El pH es neutro o ligeramente ácido.

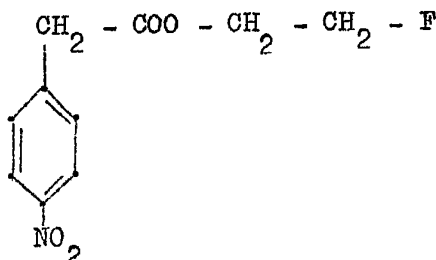
10. Se deja que la mezcla llegue a la temperatura ambiente
y entonces se la lava por tres veces con 150 cc de agua.

Se soca sobre CaCl_2 la solución clorometilénica y
luego se la evapora bajo presión reducida hasta constancia
de peso a $30\text{-}40^\circ\text{C}$.

15. Se obtienen 47,5 g de un residuo que cristaliza con
el enfriamiento, Este residuo se recrystaliza con 1850 cc
de n-hexano hirviente.

Se obtienen 9,4 g de p-nitrofenilacetato de betafluoro-
etilo

20.



306616



- 10 -

que en lo que sigue se designa como M 2061, en forma de cristales que tienen un punto de fusión de 47°C.

Análisis:

- F calculado = 8,36%
5. F. hallado = 8,24%

E J E M P L O 2

10. En un matraz de 1/2 litro, provisto de agitador, termómetro y embudo de goteo, se depositan los reactivos siguientes:

17,2 g de alcohol beta-fluoroetílico

20,8 g de piridina

80,0 cc de CH_2Cl_2 .

15. Agitando, se añaden a gotas en el curso de 30 minutos 55 g del cloruro de ácido difenilacético, disueltos en 80 cc de CH_2Cl_2 a 0°/+2°C.

La reacción exotérmica se refrigera con un baño de hielo y sal. El pH es ligeramente ácido.

20. Se deja que la mezcla llegue a la temperatura ambiente y se la lava por tres veces en 150 cc de agua.

La solución clorometilénica, después de secada sobre CaCl_2 , se evapora bajo presión reducida hasta constancia de peso a 30-40°C.

25. Se obtienen 56 g de un aceite pardo bruto, constituido por acetato de beta-fluoroetil-difenilo.

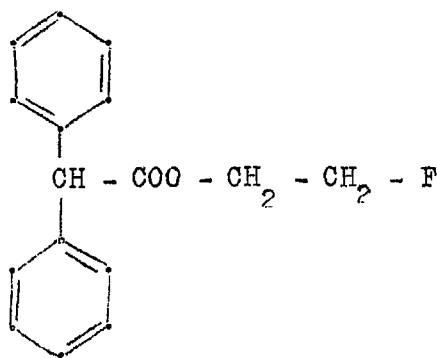


5 g de éste se tratan en caliente con 50 cc de n-hexano. Se separan las heces, por decantación, de la solución caliente, que luego se deja enfriar despacio y por último se refrigera con agua helada.

5. El producto se separa en forma de un aceite amarillo, que es separado del disolvente por decantación. La porción oleosa se mantiene en baño maría bajo presión reducida, para eliminar todo vestigio de disolvente.

10. El residuo es un aceite de color amarillo claro (3 g), constituido por difenilacetato de betafluoroetilo

15.



que en lo que sigue se designa como M 2073.

Análisis:

20.

F calculado = 7,35%

F hallado = 6,73-6,79%.



306616

E J E M P L O 3

Se añaden 33,6 g de ácido feniltioglicólico a 70 cc de alcohol betafluoroetílico y se hace burbujear ácido clorhídrico gaseoso durante unos 15 a 20 minutos, hasta saturación; mientras tanto, se refrigera con agua.

Se mantiene la mezcla en un recipiente cerrado durante 4 dias y luego en vacio, mientras se calienta suavemente para eliminar la mayor parte del alcohol en exceso.

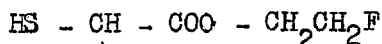
Se agregan 70 cc de cloruro de metileno y se vierte todo ello en 30 cc de agua.

Se lava el producto con 50 cc de una solución acuosa diluida de NaHCO₃, hasta pH neutro, se le separa y se le vuelve a lavar con 50 cc de agua.

Se seca la capa clorometilénica sobre cloruro cálcico y se evapora el disolvente en vacio.

El residuo consta de 38 g de aceite.

Se le somete a destilación bajo presión de 0,2 mm y se obtienen asi 22 g de una substancia oleosa (punto de ebullición, 97-99°C), constituida por el éster betafenilfluoroetílico del ácido feniltioglicólico:



25.

306616



M.C. 1244

que en lo sigue se designa como M 1992.

Análisis:

S calculado = 14,963%

S hallado = 14,85-15,20%

5; titulación yodimétrica = 97,6%.

E J E M P L O 4

En un matraz de 1/2 litro, provisto de un dispositivo para eliminar azeotrópicamente el agua de la reacción, se introducen las substancias siguientes:

10. 50 g de ácido beta-naftilacético
200 cc de benceno
46,2 g de ácido p-toluensulfónico y
30,6 g de alcohol fluoroetílico.

15. Se somete la mezcla a reflujo hasta haber eliminado el agua y se obtiene así una solución homogénea.

Se enfría esta solución, se la agita y se la trata por dos veces con 250 cc de agua; luego se la lava con 100 cc de Na_2CO_3 al 5% y seguidamente con 250 cc de agua.

20. Se evapora la solución bajo presión reducida, hasta peso constante, y se obtienen así 59 g de un aceite pardo, que se destila bajo presión reducida (punto de ebullición 0,1 mm de Hg = 134-138°C).

Por cristalización en ligroina se obtienen 35 g de una substancia blanca y cristalina (punto de fusión, 37-38°C),

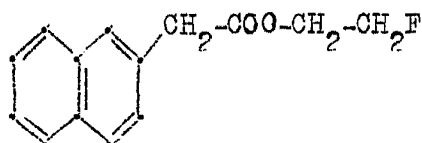
306616



1964

constituida por el éster betafluoroetílico del ácido betanaftilacético:

5.



que en lo que sigue se designa como M 2429.

Análisis:

F calculado = 8,18%

10. F hallado = 8,29%.

E J E M P L O 5

En un matraz de 1/2 litro, provisto de un dispositivo para la eliminación azeotrópica del agua de la reacción, se introducen las sustancias siguientes:

15. 21 g de ácido cinámico

150 cc de benceno

16 g de alcohol fluoroetílico y

24,5 g de ácido p-toluensulfónico.

20. Se agita la mezcla y se la somete a reflujo hasta la eliminación completa del agua.

Después de enfriar hasta temperatura ambiente, se

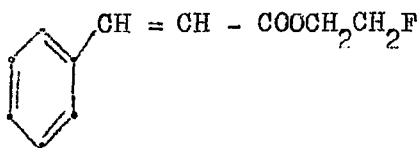
306616



lava la mezcla por dos veces con 200 cc de agua, luego con 160 cc de Na_2CO_3 al 5% y por último dos veces más con 200 cc de agua.

5. Se evapora la capa orgánica bajo una presión residual de 15 mm (30°-40°C).

10. El residuo está constituido por 27 g de un aceite pardo, que, por destilación bajo presión reducida (punto de ebullición a 0,01 mm de Hg = 95-97°C), da 19,5 g de una sustancia oleosa, constituida por el éster betafluoroetílico del ácido cinámico:



12. que en lo que sigue se designa como M 2430

Análisis:

F calculado = 9,78%

F hallado = 9,49%

E J E M P L O 6

20. En un matraz de 1/2 litro, provisto de un dispositivo para la destilación azeotrópica del agua de la reacción, se depositan las sustancias siguientes:



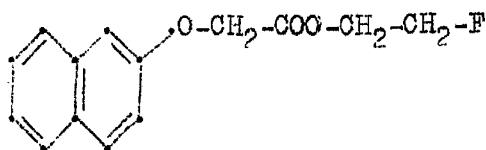
34,5 g de ácido p-toluensulfónico
40,5 g de ácido beta-naftoxiacético
150 cc de benceno y
23 g de fluoroetanol.

5. Se agita y se somete a reflujo la mezcla hasta la eliminación del agua.

Después de enfriar hasta temperatura ambiente, se lava la mezcla primeramente por dos veces con 250 cc de agua, luego con 100 cc de Na_2CO_3 al 5% y por último dos veces más con 250 cc de agua. Seguidamente se evapora la solución a presión reducida hasta constancia de peso a 30-40 °C.

El residuo consiste en 47 g de un aceite espeso, que se somete a destilación en vacío (punto de ebullición a 0,8 mm de Hg = 146-148 °C) y da unos 40 g del éster betafluoroetílico del ácido beta-naftoxiacético, en forma de un sólido de punto de fusión bajo:

20.



que en lo que sigue se designa como M 2432.



306616

Análisis

F calculado = 7,65%

F hallado = 7,35%

E J E M P L O 7

5. En un matraz de 1/2 litro, provisto de un dispositivo para la eliminación azeotrópica del agua de la reacción, se introducen las sustancias siguientes:

30,4 g de ácido fenoxiacético

150 cc de benceno

10. 34,4 g de ácido p-toluensulfónico y

23 g de fluoroetanol.

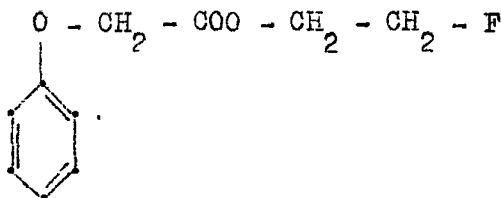
Se somete la mezcla a reflujo hasta la eliminación completa del agua y, después del enfriamiento, se la lava por dos veces con 150 cc de agua, luego con 80 cc de

15. Na_2CO_3 al 5% y por último con 150 cc de agua.

Se evapora la solución bajo presión reducida hasta constancia de peso a 30-40°C y se obtienen así 37 g de un aceite pardo, que por destilación en alto vacío (punto de ebullición a 0,05 mm de Hg = 105-106°C) da 31 g del éster

20. betafluorooctílico del ácido fenoxiacético, en forma de una sustancia líquida oleosa:

306616



que en lo que sigue se designa como M 2433.

5. Análisis:
F calculado = 9,58%
F hallado = 9,13 %

E J E M P L O 8

- En un matraz de 1/2 litro, provisto de un dispositivo para la eliminación azeotrópica del agua de la reacción, se introducen las sustancias siguientes:
- 44,2 g de ácido 2,4-diclorofenoxiacético
150 cc de benceno
34,4 g de ácido p-toluensulfónico y
15. 23 g de fluoroetanol.

Se somete la mezcla a reflujo hasta la eliminación completa del agua.

- Después de enfriar hasta temperatura ambiente, se lava la mezcla por dos veces con 150 cc de agua, luego con
20. 80 cc de Na_2CO_3 al 5% y por último por dos veces más con 150 cc de agua.

306616



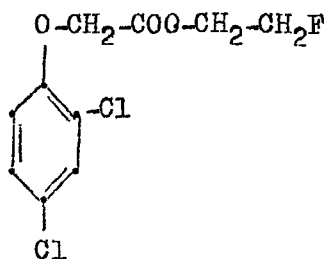
DIC. 1944

Se evapora la solución bajo presión reducida, mediante calentamiento, hasta eliminación del disolvente.

El residuo está constituido por 52 g de un aceite pardo espeso, que se solidifica a la temperatura ambiente.

5. Mediante cristalización a partir de ligroina se obtiene el éster betafluoroestílico del ácido 2,4-diclorofenoxiacético, que tiene un punto de fusión de 43,5-44,5°C y la fórmula siguiente:

10.



15. el cual se designa en lo que sigue como M 2441.

Análisis:

F calculado = 7,11%

F hallado = 7,10%.

E J E M P L O 9

20. En un matraz de 1 litro, provisto de un dispositivo para la eliminación azeotrópica del agua de la reacción, se depositan las substancias siguientes:

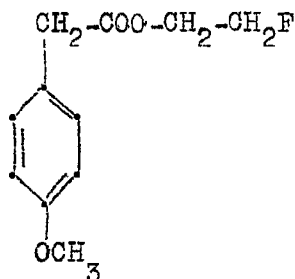


36,5 g de ácido p-metoxifenilacético
150 cc de benceno
37,9 g de ácido p-toluensulfónico y
27,5 g de alcohol fluoroetílico.

5. Se somete la mezcla a reflujo hasta la eliminación completa del agua y, después de enfriarla hasta la temperatura ambiente, se la lava por dos veces con 150 cc de agua (después de añadir 50 cc de éter para favorecer la estratificación), seguidamente con 780 cc de Na_2CO_3 al 5% y por último por dos veces más con 150 cc de agua.

Se seca la solución sobre CaCl_2 y se la evapora en vacío a 30-40°C.

15. El residuo, sometido a destilación en alto vacío (punto de ebullición a 0,05 mm de Hg = 102-105°C), da 39,5 g de una sustancia oleosa, constituida por el éster betafluoroetílico del ácido p-metoxifenilacético:



306616



1964

que en lo que sigue se designa como M 2459.

Análisis:

F calculado = 8,95%

F hallado = 9,13%.

5. E J E M P L O 10

En un matraz de 1/2 litro, provisto de un dispositivo para la eliminación axtotrópica del agua de la reacción, se depositan las sustancias siguientes:

37,2 g de ácido alfa-naftilacético

10. 150 cc de benceno

23 g de alcohol betafluoroetílico y

34,5 g de ácido p-toluensulfónico.

Se agita y se somete a reflujo la mezcla hasta la eliminación completa del agua de la reacción.

15. Después de enfriarla hasta temperatura ambiente, se la lava por dos veces con 200 cc de agua y a continuación con 100 cc de Na_2CO_3 al 5% .

Luego se agita la mezcla por dos veces más con agua, utilizando 200 cc de agua para cada lavado.

20. Se cvapora la solución en vacío residual de 15 mm a 30-40°C, hasta peso constante.

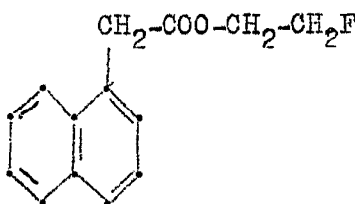
El residuo consiste en 44 g de un aceite pardo, que, por destilación en alto vacío (punto de ebullición a 0,05 mm

306616



de Hg = 117-118°C), da 35 g de éster betafluoracetílico de ácido alfa-naftilacético, en forma de una sustancia líquida y oleosa, que tiene la estructura:

5.



y que en lo que sigue se designa como M 2415.

10.

Análisis:

F calculado = 8,18%

F hallado = 8,09%.

La preparación de las composiciones que contienen, como sustancias activas, los compuestos pertenecientes a la clase (1) no presenta ninguna dificultad.

15.

Los ejemplos que siguen ilustran diversas vias posibles para la aplicación de los compuestos obtenidos en los Ejemplos 1 a 10.

20.

Según el uso específico, pueden prepararse formulaciones de diversos tipos:

a) pueden prepararse formulaciones en polvo mediante mezcla íntima de las sustancias activas con cargas inertes o diluentes, tales como caolín, talco, atapulgita, sepipli-

306616



ta, tierra de diatomáceas, silicatos artificiales, etc.;

- b) mezclando íntimamente las sustancias activas con un surfactante o con una mezcla de surfactantes (que puede tomarse, por ejemplo, del grupo de los productos de condensación de óxido de etileno con alquifenoles o con alcoholes alifáticos superiores, o del grupo de los sulfonatos cálcicos o sódicos de alquilbenceno (naftaleno)) se preparan los llamados polvos humectables, o sea formulaciones que se añaden al agua para obtener suspensiones utilizables para la desinfestación por medio de rociado;
5. c) pueden prepararse formulaciones líquidas, aptas para formar emulsiones en agua, añadiendo a una solución de las sustancias activas en un disolvente un surfactante o una mezcla de surfactantes que pueden pertenecer a los grupos que se han citado antes.
10. 15.

Añadiendo al agua formulaciones de este tipo se obtienen emulsiones listas para el uso. Las formulaciones líquidas a base de aceites minerales asociados con humectantes, emulgentes y codisolventes y que contienen las sustancias objeto de este invento pueden emplearse utilmente, dispersas en agua, para el tratamiento de las plantas infestadas por las plagas.

20.

- Las proporciones respectivas de los ingredientes activos y de los otros componentes de las formulaciones pueden variar dentro de amplios límites.
- 25.



306616

7 DIC. 1964

Se han preparado composiciones que pueden usarse ventajosamente, disolviendo 20 partes en peso de un compuesto perteneciente a la clase objeto de este invento (como por ejemplo M 2060, M 2432, M 2433 o M 2459) en 75 partes

5. de xileno y añadiendo a la solución 5 partes de una mezcla 50/50 de sulfonatos cálcicos de dodecibenceno y del producto de condensación de óxido de etileno y nonilfenol.

10. La cantidad de formulación necesaria para obtener la concentración deseada de substancia activa se añade al agua mientras se agita, y la emulsión obtenida se rocía sobre las plantas y las partes de las plantas infestadas por los parásitos.

15. Se preparan formulaciones a base de aceite mineral, particularmente aptas para los tratamientos de invierno, que contienen 2% de N 2060 (o la misma proporción de uno de los compuestos citados antes), 75% de aceite mineral (con un contenido de aceite insulfonable de 67-70% y una viscosidad de 6,4 micras a 20°C), 15% de xileno y 8% de un emulgente comercial constituido por una mezcla de
20. nonilfenol etoxilado y de ácido oléico etoxilado, por mezcla de todos los componentes hasta que se obtiene una solución lípida.

25. Se preparan formulaciones del tipo de polvos humectables, que contienen 20% de un compuesto perteneciente a la clase objeto de este invento (como por ejemplo M 2060, M 2432, M2433 o M 2459), 74% de tierra de diatomáceas,

306616



4% de taurinato sódico de oleilmetilo, 1% de sulfonato sódico de butilnaftileno y 1% de disulfonato naftilmetónico, mezclando íntimamente los componentes de las formulaciones y moliendo la mezcla hasta obtener la finura deseada.

5. Mezclando íntimamente 3 partes de sustancia activa con 97 partes de talco y moliendo todo ello hasta la finura deseada, se obtienen formulaciones que pueden usarse para tratar las plantas por espolvoreo en seco.

10. Como se ha dicho antes, los compuestos objeto de este unvento son particularmente aptos para combatir los ácaros y los insectos, de preferencia con aplicaciones cuando los fitófagos se hallan en el estadio de huevos. Estos compuestos tienen también acción eficaz contra los ácaros adultos y los huevos de verano, sobre los cuales actúan tanto directamente, por rociado, como indirectamente (efecto residual).

15. Contra los insectos adultos actúan selectivamente, pues por ejemplo, mediante rociado directo en la concentración de 1^o/100, exterminan el 100% del *Aphis fabae* y del *Macrosiphum solani*, y en la concentración de 0,1^o/100, exterminan el 60% y el 60% respectivamente. En la concentración de 1^o/100 son prácticamente inactivos contra la *Locusta migratoria*, la *Carpocapsa pomonella*, la *Lymantria dispar*, la *Leptinotarsa decemlineata* y la *Ceratitis capitata*.

25. Se exponen algunos ejemplos para demostrar la activi-

306616



dad de los compuestos pertenecientes a la clase objeto de este invento.

Para comparación, figuran algunos datos relativos a la actividad de los compuestos empleados corrientemente contra los ácaros adultos (Fac), contra los huevos (Tedion) y contra los huevos de invierno (Oleofos, aceites minerales).

De estos datos resulta evidente que los compuestos de comparación actúan con cierta eficacia únicamente en el caso de efectuarse las aplicaciones unos días antes de la eclosión de los huevos, mientras que los compuestos de acuerdo con este invento son eficaces también en el caso de la aplicación Hiberna y actúan asimismo contra los huevos de verano y los adultos.

Está claro, por lo tanto, que los compuestos de acuerdo con el invento son medios más eficaces para combatir los huevos de los ácaros y de los insectos que los que corrientemente se usan hasta ahora.

Es evidente, pues, que el objeto principal de esta solicitud es proporcionar medios particularmente eficaces y útiles para desinfectar las plantas de huevos hibernales de ácaros y de insectos, mientras que otro objeto es proporcionar medios que asocien la actividad contra los huevos hibernales con la actividad contra los otros estadios de vida de los ácaros, a fin de que constituyan medios para la represión completa de estas plagas.



306616

EJEMPLO 11

Actividad contra los huevos hibernales de los ácaros
(*Metatetranychus ulmi*).

5. La determinación de la actividad sobre los huevos hibernales se hizo en ramas de manzano infestadas con huevos hibernales de *Metatetranychus ulmi*.

10. Después de efectuado el tratamiento por rociado, en el laboratorio, con las sustancias activas en emulsión acuosa, se guardaron las ramas al aire libre, en condiciones naturales, hasta el principio de la primavera, que es cuando se procedió a la determinación de los resultados.

15. Para la evaluación de los resultados, se marcó en cada rama un número de huevos visiblemente vitales y después de la oclosión de los huevos no tratados (testigos) se procedió al recuento de los huevos que no se abieron.

20. Así pues, los resultados se determinaron a base de los huevos y no de la población de ácaros derivados de ellos; es decir, se determinó exclusivamente el efecto ovicida (inhibición de la eclosión de los huevos) sin tomar en cuenta la posible acción de los productos sobre los ácaros recién nacidos.

25. En el momento de la determinación de los resultados, se descubrió que un porcentaje apreciable de huevos no tratados aparecía alterado a causa de depredadores o de otras causas naturales no establecidas.

306616



Este fenómeno, bien conocido sin embargo, implica un mayor porcentaje de huevos (hasta un máximo del 20% aproximadamente) cuanto más largo es el período entre la determinación de la situación antes del tratamiento y la determinación de los resultados.

5. Considerando la mortalidad natural antes mencionada, más bien que expresar numéricamente los valores del efecto obtenido con los diversos productos, se prefirió establecer una evaluación por clases (véase la Tabla I), la cual da una idea adecuada de los resultados obtenidos y del coeficiente de actividad entre los diversos productos examinados.

10.

29 306616



TABLA I

Productos	concentración en % de subs- tancia activa	actividad ovicida por aplicación en los meses siguientes			
		Enero	Febrero	Marzo	Abril
M 2061	0.01	+	+	++	++
	0.1	+++	++	+++	++
M 2073	0.01	+	o	o	++
	0.1	++	++	++	++
M 1949	0.01	+	+	++	++++
	0.1	++++	++++	++++	++++
M 1992	0.01	o	o	+	o
	0.1	+++	++++	+++	+
M 2415	0.01		o	o	
	0.1		++	+	
M 2429	0.01		+	++++	
	0.1		++++	++++	
M 2060	0.01	++++	+++	+++	++++
	0.1	++++	+++	++++	++++
M 2430	0.01		o	+++	
	0.1		+++	+++	
M 2432	0.01		o	++++	
	0.1		++++	++++	
M 2433	0.01		o	o	
	0.1		++++	++	

306616



(tabla I - continuación)

Productos	concentración en % de subs- tancia activa	actividad ovicida por aplicación en los meses siguientes			
		Enero	Febrero	Marzo	Abril
M 2441	0.01 0.1		+ ++++	o +++	
M 2459	0.01 0.1		o +++	+ +	
(x) Medion	0.01 0.1	o o	o +	o o	-
(xx) Oleofos 5	- 1.12 (aceite) 2.24 "	o o	o o	o -	++ +++
(xxx) aceite	1.12 (aceite) 2.24 "	o o	o o	+ +	o ++

(x) 2,4,-5,4-tetraclorodifenilsulfona

(xx) formulación oleosa que contiene 5% de Parathion

(xxx) aceite mineral emulsionable

Lectura: o = mortalidad del 50%
 + = " " 50 al 60%
 ++ = " " 60 al 70%
 +++ = " " 70 al 80%
 ++++ = " ≥ 80%



308616

E J E M P L O 12

Se efectuaron algunas pruebas de actividad sobre una raza de *Metatetranychus ulmi* resistente a los acaricidas, en el estadio de adultos y en el de los huevos hibernales.

5. Para determinar la actividad se utilizaron los métodos siguientes:

- se determinó la actividad acaricida sobre los adultos por rociado directo en discos de hojas de manzano;

- para determinar la actividad ovicida, se infestaron

10. con 100 hembras adultas algunos discos de hojas de manzano; al cabo de 24 horas se retiraron dichas hembras, se rociaron los discos con los huevos empleando la formulación que contenía las sustancias activas y se los guardó a 24-26°C en cajas de Petri abiertas, hasta unos días después de la

15. fecha de eclosión de los testigos.

La actividad ovicida por efecto "residual" se determina rociando con formulaciones que contienen las sustancias activas los discos tomados de las hojas de manzano. Al cabo de 2 horas se transfieren las hembras a estos discos, puestos

20. sobre algodón húmedo en cajas de Petri cubiertas, y se las deja que pongan los huevos en la superficie tratada de las hojas. Al cabo de 24 horas se retiran las hembras. El porcentaje de huevos sin abrir se calcula después de la eclosión de los huevos depositados en los discos no tratados (testigos).

25. Los datos observados figuran en la tabla II.



TABLA II

Esquema que resume la actividad de los ésteres de alcohol fluor-
 etílico pertenecientes a la clase (I) sobre los adultos y los hue-
 vos de verano de las dos especies de ácaros ensayados, dando los
 valores obtenidos por clases de eficacia.

Substancia activa	Tetranychus urticae Koch			Metatetranychus ulmi Koch (2)		
	adultos	huevos		adultos	huevos	
	rociado directo	rociado directo	efecto residual	rociado directo	rociado directo	efecto residual
M 2060	+	++++	+++	+++	++++	+++
M 2415	+	++++	++	+++	++++	+++
M 2429	++	+++	++	++	+++	+++
M 2430	+	+++	+	++	+++	+++
M 2432	+	+++	++	++	+++	+++
M 2433	+	++	0	++	+++	++
M 2441	++	+++	++	++	+++	+++
M 1992				++	++	+++
M 1949	0	+++	+	+++	++++	+
M 2061	+	+++	++	+++	+++	++++
M 2073	+	++++	++	++	+++	++++
M 2459	+	+++	++	+++	+++	+++
Fac (°°)				+	0	0
Teñion (°°°)				+	++	++

306816



Lectura: 0 = mortalidad del 25% con 1°/00 de substancia activa

+ = " de 25 a 100% con 1°/00 de substancia activa

5. ++ = " de 25 a 100% con 0,1°/00 de substancia activa

+++ = " de 25 a 100% con 0,01°/00 de substancia activa

++++ = " de 25 a 100% con 0,001°/00 de substancia activa

10. (o) raza resistente a la acción de Fac

(oo) isopropilamida del ácido O,O-dietil-ditiofosforilacético

(ooo) 2,4-5,4-tetraclorodifenilsulfona

E J E M P L O 13

15. Se efectuaron tratamientos en campo abierto sobre manzanos infestados con huevos de *Aphis pomi*, el 4 de Febrero de 1964, en Govone (asti). El tratamiento se realizó por rociado directo con soluciones acuosas que contenían M 2060 como substancia activa.

20. Principio de la eclosión de los huevos: 24 de Marzo
Final de la eclosión de los huevos: 10 de Abril.

306616

- 34 -



Tabla III

	Substancia activa	Concentración de la substancia activa	huevos marcados	huevos que no se abrieron	efecto ovicida, en % (corregido para la mortalidad de los testigos)
5.	M 2060	0.4%	241	208	85.3
	M 2060	0.8%	208	194	92.8
10.	Mezcla que comprende				
	(M 2060	0.4%	208	197	94.3
	(aceite mineral al 3%				
	Oleofos (°) 15	1,5%	642	389	57.7
15.	Testigo		414	28	

(o) = aceite mineral + 5% de Parathion

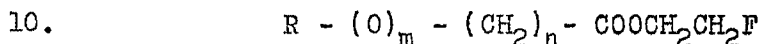
- . . -



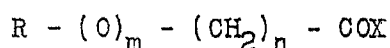
N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las demandas de patentes italianas, N^o 25.486/63 del 12 de diciembre de 1.963 y N^o prov. 5.816 del 2 de septiembre de 1.964, existiendo en ambas unidad de invención.

1. Procedimiento para preparar parasiticidas que contienen como materia activa los compuestos comprendidos en la fórmula general (1)



caracterizado por hacerse reaccionar un compuesto de la fórmula



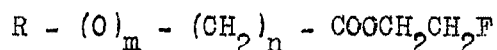
15. donde R, m y n tienen el significado expuesto en la reivindicación 1, y X es un átomo de halógeno, preferentemente cloro, con alcohol beta-fluoroetílico, en presencia de piridina o de un agente de condensación tal como ácido clorhídrico gaseoso o ácido p-toluensulfónico y, si se
20. quiere, de un disolvente.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque las composiciones parasitarias contienen

306616



como substancia activa un compuesto aromático fluorado comprendido en la fórmula general (1)

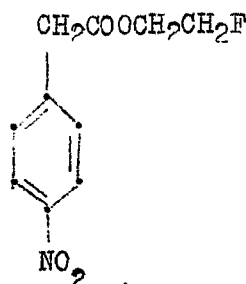


donde m es cero o 1, n es cero o 1, y cuando $m = n = 1$,

- 5. R es un núcleo aromático, más particularmente un miembro tomado del grupo constituido por el fenilo, optativamente substituido con halógeno, de preferencia cloro, un grupo OCH_3 o NO_2 , un núcleo difenílico y un núcleo naftílico, mientras que cuando $m = n =$ cero, R se toma del grupo
- 10. constituido por los radicales estirilo, mercaptosolilo y difenilmetilo.

3. Procedimiento, según la reivindicación 2, caracterizado porque se utiliza como substancia activa un compuesto de la fórmula

15.



306616

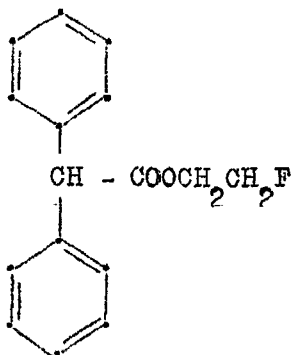
- 37 -

7 DIC



4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque se utiliza como substancia activa un compuesto de la fórmula

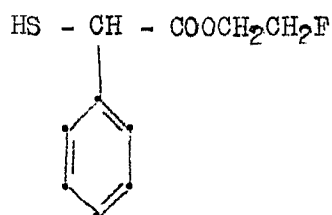
5.



10.

5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque se utiliza como substancia activa un compuesto de la fórmula

15



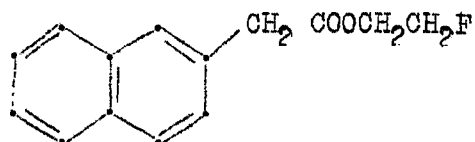
20.

6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque se utiliza como substancia activa un compuesto de la fórmula

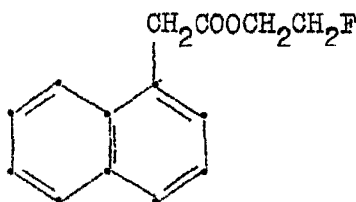
306616



P 38 -

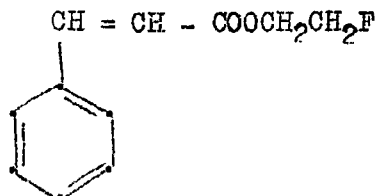


7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque se utiliza como sustancia activa un compuesto de la fórmula
- 5.



10.

8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque se utiliza como sustancia activa un compuesto de la fórmula



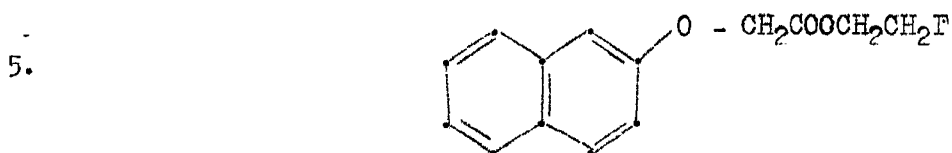
15.

306616



- 39 -

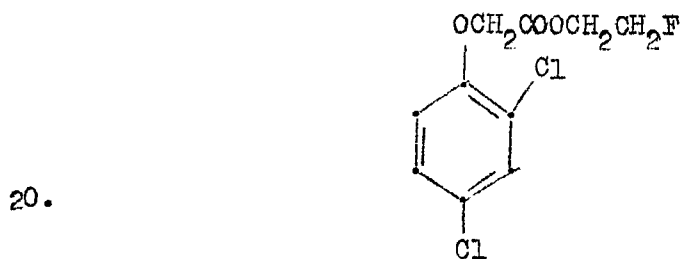
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque se utiliza como substancia activa un compuesto de la fórmula



10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque se utiliza como substancia activa un compuesto de la fórmula



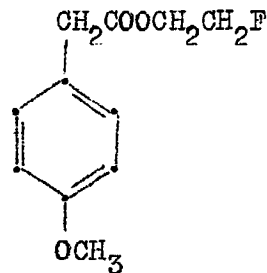
15. 11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque se utiliza como substancia activa un compuesto de la fórmula



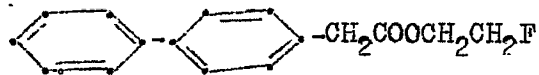


12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque se utiliza como substancia activa un compuesto de la fórmula

5.



10. 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque se utiliza como substancia activa un compuesto de la fórmula



14. Procedimiento para preparar parasiticidas.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 40 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras,

Madrid, a 1 DIC. 1964

p.a.

JAIME ISERN

p. p.

v.f.