

6 FEB. 1965

306656

P - 28.077

Pos-6174 Sumitomo



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 2 de Diciembre de 1.964, con el núm. 306.656

en

E S P A N A

por VEINTE años

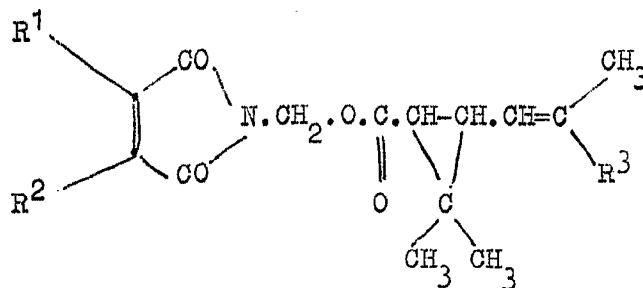
a nombre de SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LTD., entidad japonesa, establecida en 15, Kitahama-5-chome, Higaski-Ku, Osaka, Japón, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE ESTERES DE ACIDO CICLOPROPANOCARBOXILICO"

Esta invención se refiere a nuevos esteres de los ácidos ciclopropanocarboxílicos, a un procedimiento para prepararlos y a las composiciones insecticidas que los contienen. Se refiere, más en particular, a nuevos esteres de los ácidos ciclopropanocarboxílicos que tienen la fórmula general

5

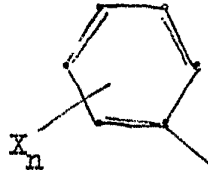
10





en la que R^1 es un miembro seleccionado del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, radicales metilo, etilo, propilo e isopropilo, y radicales que tienen la fórmula general

5



10

en la que X es un miembro seleccionado del grupo que consiste en radicales metilo y metoxi, y n es un entero de 0 a 2; R^2 es un miembro seleccionado del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno y radicales metili, etilo, propilo e isopropilo; y R^3 es un miembro seleccionado del grupo que consiste en radicales metilo y metoxicarbonilo, a un procedimiento para preparar dichos esteres y a las composiciones insecticidas que los contienen.

15

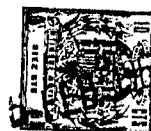
20

Un objeto de la presente invención es proporcionar un nuevo grupo de esteres de los ácidos ciclopropanocarboxílicos, en particular esteres del ácido crisantemocarboxílico, que tienen actividades fuertemente insecticidas para los insectos domésticos y agrícolas, con bajas toxicidades para los animales de sangre caliente y para las plantas, y que pueden ser producidos comercialmente con un bajo coste. Otro objeto es proporcionar un procedimiento para preparar tales nuevos esteres mediante un procedimiento asequible comercialmente. Todavía otro objeto es proporcionar composiciones insecticidas que contengan uno de estos esteres. Otros objetos resul-

25

30

806650



tarán evidentes en la siguiente descripción.

5 Como insecticida utilizable con seguridad debido a la inocuidad para los animales de sangre caliente, se ha empleado desde hace tiempo el extracto de pelitre. Recientemente, se sintetizó y produjo para usos insecticidas la aletrina, que es análoga a los ingredientes eficaces del extracto de pelitre, es decir a la piretrina y cinerina. Estos ingredientes son ciertamente valiosos por su elevado poder insecticida, especialmente por su rápido efecto sobre los insectos, y por las características de que no permiten ninguna resistencia por parte de los insectos, o muy pequeña. Sin embargo, sus usos están limitados en cierto grado debido a las complicadas operaciones para su producción y a los grandes gastos de su producción.

15 Los presentes inventores han efectuado amplias investigaciones sobre los diversos esteres de los ácidos ciclopropanocarboxílicos, habiendo encontrado, ahora, el presente grupo original de esteres de los ácidos ciclopropanocarboxílicos, que poseen un importante poder insecticida pero que son inocuos para los animales de sangre caliente, y que pueden ser preparados a partir de materiales fácilmente disponibles mediante un simple procedimiento a bajos precios. En otras palabras, los presentes compuestos son esteres maleimidometílicos de los ácidos crisantemocarboxílicos. Por consiguiente, un distintivo de la presente invención es que las características de los presentes compuestos se parezcan a la piretrina, cinerina y aletrina, aún cuando los restos alcohólicos de los primeros son extremadamente sencillos en comparación con los de estos últimos, y están compuestos por átomos de carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno, a diferencia

306656

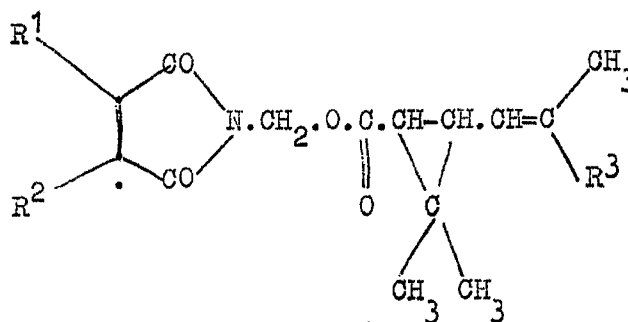


de estos últimos que están compuestos por carbono, hidrógeno y oxígeno.

Por lo tanto, la presente invención está destinada a proporcionar nuevos esterés de los ácidos ciclopropanocarboxílicos que tienen la fórmula

5

10

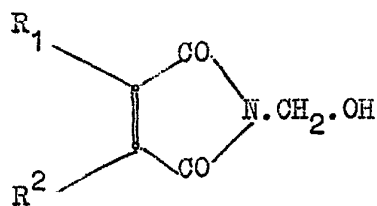


15

20

en la que R^1 , R^2 y R^3 tienen los mismos significados con que se han identificado anteriormente, y a proporcionar un procedimiento para preparar tales compuestos, que comprende esterificar un compuesto de maleimida que tiene la fórmula general

25



30

en la que R^1 y R^2 tienen los mismos significados con que se han identificado anteriormente, con un ácido ciclopropanocar-

306656



ximetil)-metil etilmaleimida, N-(hidroximetil)-dietilmaleimida, N-(hidroximetil)-metil n-propilmaleimida, N-(hidroximetil)-metil isopropilmaleimida, N-(hidroximetil)-fenilmaleimida, N-(hidroximetil)-metil-2-fenilmaleimida, N-(hidroximetil)-1-etil-2-fenilmaleimida, N-(hidroximetil)-1-isopropil-2-fenilmaleimida, N-(hidroximetil)-1-metil-2-(2',4'-dimetil-fenil)-maleimida, N-(hidroximetil)-1-etil-2-(para-tolil)maleimida, N-(hidroximetil)-1-metil-2-(para-anisil)-maleimida, y compuestos similares.

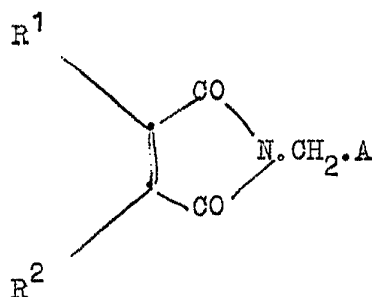
10 El ácido ciclopropanocarboxílico empleado en la presente invención es ácido crisantémico (ácido crisantemo monocarboxílico), siendo R^3 igual a CH_3 o ácido pirétrico (siendo R^3 igual a $COOH_3$, un éster monometílico del ácido crisante modicarboxílico). Estos son los restos ácidos de la piretrina, cinerina y aletrina, y pueden ser sintetizados de acuerdo con el método conocido.

La reacción de esterificación de la presente invención puede ser llevada a efecto de diversas maneras. El compuesto de N-(hidroximetil)-maleimida puede ser calentado con el ácido ciclopropanocarboxílico en presencia de un ácido fuerte, tal como un ácido aromático sulfónico y ácido sulfúrico, en un disolvente orgánico capaz de hervir azeotrópicamente con agua, para sacar así del sistema de reacción el agua formada en la esterificación. Puede ser calentada, también, con un éster alcohólico inferior del ácido ciclopropanocarboxílico, en presencia de un catalizador básico, tal como sodio, potasio, alcoholato sódico y alcoholato potásico, para eliminar así continuamente fuera del sistema de reacción, el alcohol inferior formado a través de la trans-esterificación. En tal caso, son adecuados los ésteres metílico, etíli

306856



co, n-propílico e isopropílico. En la esterificación mas preferida, puede tratarse el compuesto de N-(hidroximetil)-maleimida con el halogenuro del ácido ciclopropanocarboxílico en un disolvente orgánico inerte, preferiblemente en presencia de un agente que fije el halogenuro de hidrógeno, tal como piridina, trietilamina y otras aminas terciarias, transcurriendo así la esterificación con el aislamiento de una sal de ácido halohídrico dentro de un corto período de tiempo. En este caso, el cloruro de ácido es el más preferido, aunque se puede emplear el bromuro y el yoduro. Además, el compuesto de N-(hidroximetil)-maleimida puede ser sometido a reflujo con el anhídrido del ácido ciclopropanocarboxílico, en un disolvente inerte, durante varias horas, para obtener así el éster buscado y ácido ciclopropanocarboxílico libre, siendo separado éste último y convertido de nuevo en el anhídrido por tratamiento con anhídrido acético por ejemplo, para volverlo a utilizar. Alternativamente, el compuesto de N-(hidroximetil)maleimida puede ser empleado para la esterificación, convirtiéndolo en la forma de halogenuro de la fórmula general



306656



en la que R¹ y R² tienen los mismos significados con que se han identificado arriba, y A significa un átomo de halógeno, por tratamiento con cloruro de tionilo o tricloruro de fósforo, etc. En este caso, el halogenuro puede ser calentado con una sal de amonio o de metal alcalino del ácido ciclopropanocarboxílico en un disolvente inerte, para obtener así el éster buscado en el aislamiento de una sal halogenuro de amonio o de metal alcalino. Alternativamente, el halogenuro puede ser calentado con el ácido libre en un disolvente inerte, en presencia de un agente de fijación del halogenuro de hidrógeno, tal como aminas terciarias. En la fórmula, A puede ser cualquiera de los elementos cloro, bromo y iodo, entre los cuales los dos primeros son preferibles y prácticos. Como metales alcalinos, son preferibles y prácticos el sodio y el potasio. Como metales alcalinos, son preferibles el sodio y el potasio.

Como es bien sabido, el ácido ciclopropanocarboxílico identificado arriba, comprende diversos esteroisómeros e isómeros ópticos. Es innecesario decir que el ácido y sus derivados que se han descrito aquí, incluyen a sus isómeros.

El procedimiento de la invención se describe con mayor detalle con referencia a los siguientes ejemplos, los cuales debe considerarse, sin embargo, que tienen la finalidad de ilustrar y no de limitar.

25

EJEMPLO 1

Una mezcla de 14,1 g de N-(hidroximetil)-monometil-maleimida, 32 g de anhídrido del ácido crisantémico (tipo trans) y 60 g de tolueno anhidro, fue sometida a reflujo durante 3 horas, lavándose la masa de reacción con una solución

30

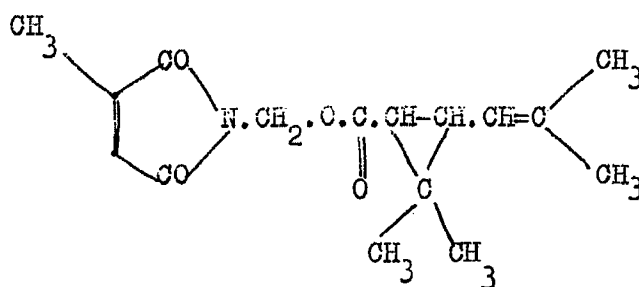
306656



acuosa al 3% de hidróxido sódico, a una temperatura inferior a 10°C, para separar así el ácido crisantémico obtenido como producto secundario. La masa de reacción fue lavada seguidamente, con una solución saturada de cloruro sódico, secada sobre sulfato de sodio, y hecha pasar a través de una columna de alúmina para su purificación, siendo, seguidamente, evaporada a vacío. El producto líquido viscoso incoloro, N-(crisantemoximetil)-metil-maleimida, pesaba 24,8 g, $n_D^{31}=1,5051$.

10

15



20

Análisis

Encontrado	C, 66,02; H, 7,26; N, 5,00%
Calculado (como C ₁₆ H ₂₁ NO ₄):	C, 65,95; H, 7,27; N, 4,81%

25

EJEMPLO 2

15,5 g de N-(hidroximetil)-dimetilmaleimida fueron disueltos en una mezcla de 50 ml de tolueno anhidro y 12 g de piridina anhidra.

30

306656



Una solución de 19,2 g de cloruro de trans-crisan-
temoilo en 50 ml de tolueno anhidro, fue añadida gota a gota
a la solución, cerrándose herméticamente el recipiente de
reacción y dejándolo en reposo durante la noche. Se disolvió
5 el clorhidrato de piridina precipitado añadiendo 30 ml de
agua a la mezcla de reacción, y las dos capas resultantes se
separaron una de otra. La capa orgánica fue lavada con áci-
do clorhídrico del 5% con una solución saturada de bicarbona-
to sódico, y seguidamente, con una solución saturada de clo-
10 ruro sódico, y fue secada sobre sulfato sódico y, después,
purificada haciéndola pasar a través de una columna de alúmi-
na.

La evaporación del disolvente a vacío y la recrís-
talización del residuo en una mezcla de n-hexano y benceno,
15 proporcionó 22,5 g de N-(crisantemoximetil)-dimetilmaleimida,
punto de fusión 74^o-78,5^oC.

20



25

306656

30



Análisis

5 Encontrado: C, 66,88; H, 7,56; N, 4,66%

 Calculado (como C₁₇H₂₃

 NO₄)% C, 66,86; H, 7,59; N, 4,59%

EJEMPLO 3

10 18,8 g de N-(clorometil)-metil etilmaleimida, 16,8

 g de ácido ciscrisantémico y trans-crisantémico, y 12 g de

 trietilamina, fueron disueltos en 200 ml de acetona anhidra,

 y sometidos a reflujo durante 5 horas, mientras se agitaban.

 Después de la reacción, el clorhidrato de trietilamina preci-

15 pitado se separó de la mezcla de reacción por filtración, y

 se lavó con acetona. Las aguas de lavado se añadieron al fil-

 trado y se evaporaron a vacío para eliminar el disolvente, di-

 solviéndose el residuo en tolueno. La solución fue lavada con

 agua y secada sobre sulfato sódico, haciéndola pasar a través

20 de una columna de alúmina para purificación y, seguidamente,

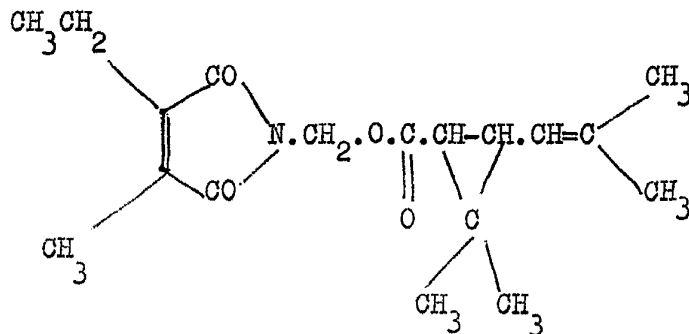
 se evaporó a vacío para dejar un producto líquido viscoso inco-

 loro, N-(crisantemoximetil)-metil etilmaleimida, con un rendi-

 miento de 28,1 g.

25

30



306656



Análisis

Encontrado: C, 67,64; H, 7,89; N, .4,44%
 Calculado (como C₁₈
 H₂₅NO₄): C, 67,69; H, 7,89; N, 4,39%

5

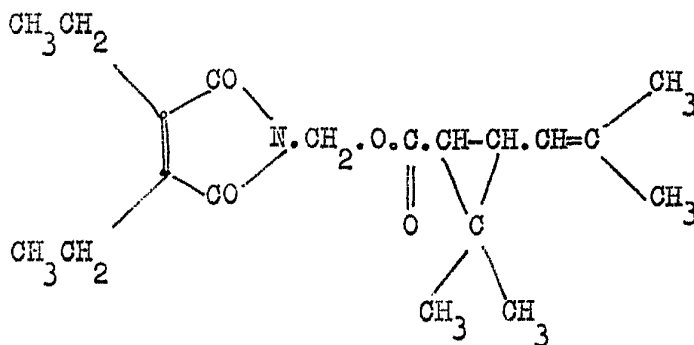
EJEMPLO 4

De una manera similar a la descrita en el Ejemplo
 3, se hicieron reaccionar 20,2 g de N-(clorometil)-dietilma
 leimida con 16,8 g de ácido trans-crisantémico, en presencia
 de 12g de trietilamina en acetona, para obtener 27,7 g de
 N-(crisantemoximetil)-dietilmaleimida, en forma de líquido
 viscoso e incoloro.

10

15

20



25

Análisis

Encontrado: C, 68,59; H, 8,15; N, 4,18%
 Calculado (como C₁₉
 H₂₇NO₄): C, 68,44; H, 8,16; N, 4,20%

30

306656

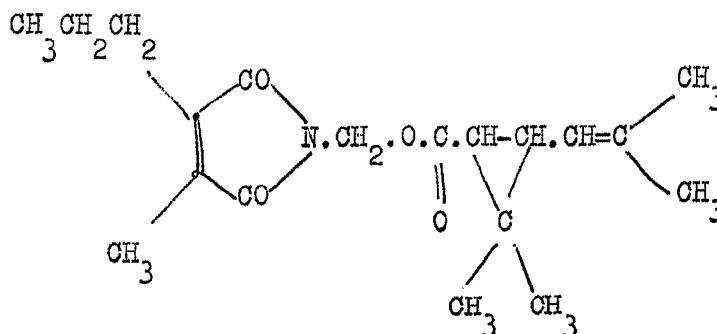


EJEMPLO 5

De una manera similar a la descrita en el Ejemplo 2, se hicieron reaccionar 18,3 g de N-(hidroximetil)-metil n-propilmaleimida con 19,2 g de cloruro de trans-crisantemoílo, para obtener 29,1 g de N-(crisantemoximetil)-metil n-propilmaleimida, en forma de líquido viscoso incoloro, $n_D^{21} = 1,5025$.

10

15



20

Análisis

Encontrado: C, 68,31; H, 8,20; N, 4,25%

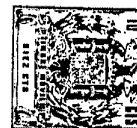
Calculado (como $C_{19}H_{27}$

NO_4): C, 68,44; H, 8,16; N, 4,20%

25

EJEMPLO 6

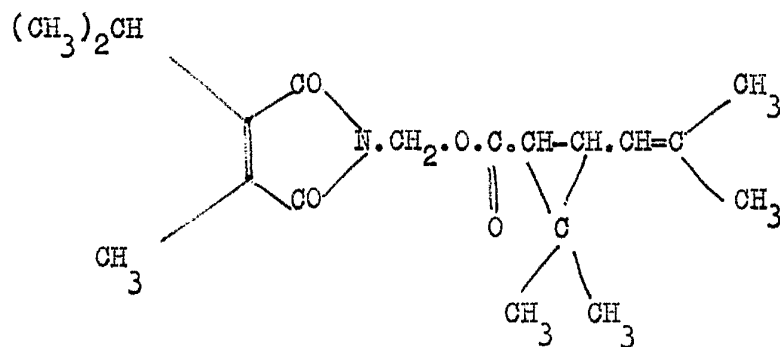
De una manera similar a como se ha descrito en el Ejemplo 2, se hicieron reaccionar 18,3 g de N-(hidroximetil)-metil isopropilmaleimida con 19,2 g de cloruro de cis-trans-crisantemoílo, para obtener 28,3 g de N-(crisantemoximetil)



-metil isopropilmaleimida, en forma de líquido viscoso incoloro.

5

10



15

Análisis

20

Encontrado	C, 68,49; H, 8,11; N, 4,22%
Calculado (como $C_{19}H_{27}NO_4$):	C, 68,44; H, 8,16; N, 4,20%

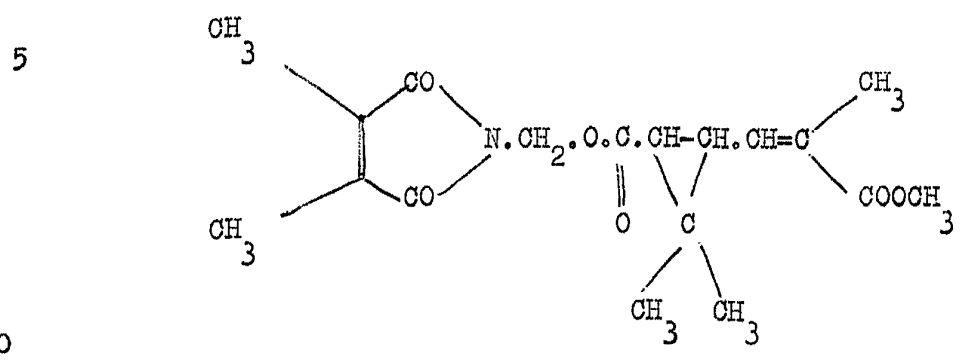
25

EJEMPLO 7

30

De una manera similar a la descrita en el Ejemplo 2, se hicieron reaccionar 0,1 moles de N-(hidroximetil)-dimetilmaleimida con 0,102 moles de cloruro de piretroilo para obtener N-(piretroximetil)-dimetilmaleimida con un 86,0% de rendimiento.

306656



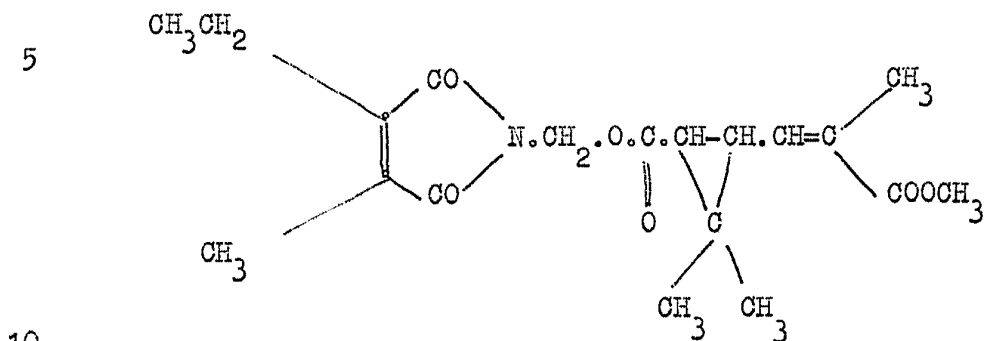
Análisis

15	Encontrado:	C, 61,81; H, 6,83; N, 4,16%
	Calculado (como C ₁₈ H ₂₃ NO ₆):	C, 61,88; H, 6,64; N, 4,01%

20 Ejemplo 8

De una manera similar a la descrita en el Ejemplo 1, se hicieron reaccionar 0,1 moles de N-(hidroximetil)-metil etilmaleimida con 0,1 moles de anhídrido del ácido pirétrico, para obtener N-(piretroximetil)-metil etilmaleimida con un 82,0% de rendimiento.

306656



Análisis

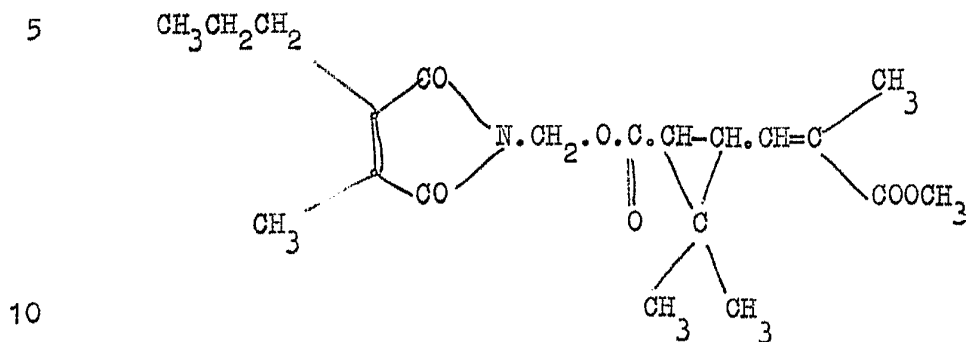
Encontrado: C, 63,02; H, 7,13; N, 3,79%

Calculado (como C₁₉H₂₅NO₆): C, 62,79; H, 6,93; N, 3,85%

Ejemplo 9

De una manera similar a la descrita en el Ejemplo 3, se hicieron reaccionar 0,1 moles de N-(clorometil)-metil n-propilmaleimida con 0,1 moles de ácido pirétrico, para obtener N-(piretoximetil)-metil n-propilmaleimida con un 87,0% de rendimiento.

306656



15 Análisis

Encontrado	C, 63,77; H, 7,31; N, 3,60%
Calculado (como C ₂₀ H ₂₇ NO ₆):	C, 63,64; H, 7,21; N, 3,71%

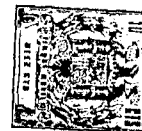
20

Ejemplo 10

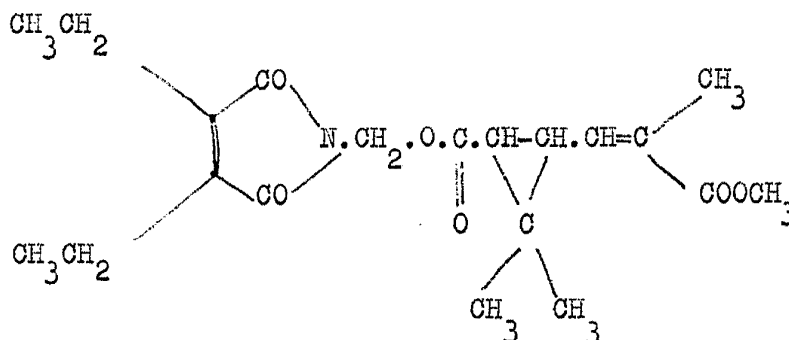
De una manera similar a la descrita en el Ejemplo 2, se hicieron accionar 0,1 moles de N-(hidroximetil)-diethyl maleimida con 0,102 moles de cloruro de piretroilo para obtener N-(piretroximetil)-diethylmaleimida con un 90,3% de rendimiento.

25

306656



5



10

15

Análisis

Encontrado: C, 63,58; H, 7,33; N, 3,84%

Calculado (como C₂₀

H₂₇NO₆):

C, 63,64; H, 7,21; N, 3,71%

20

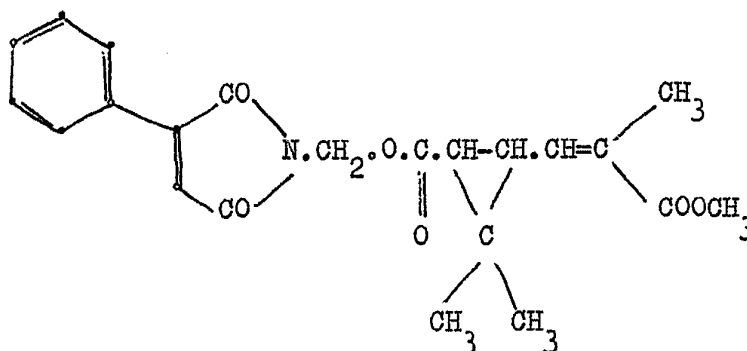
Ejemplo 11

De una manera similar a la descrita en el Ejemplo 2, se hicieron reaccionar 0,1 moles de N-(hidroximetil)-fenil maleimida con 0,102 moles de cloruro de piretroilo para obtener N-(piretroximetil)-fenilmaleimida, $n_D^{22} = 1,5660$, con un 85% de rendimiento.

306656



5



10

15

Análisis

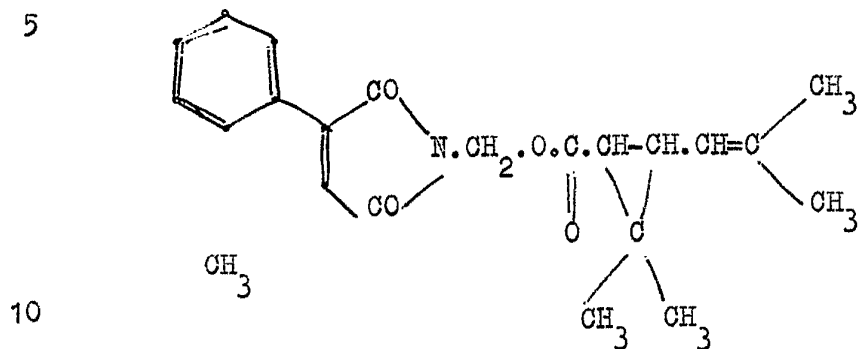
Encontrado	C, 66,18; H, 5,94; N, 3,55%
Calculado (como C ₂₂ H ₂₃ NO ₆):	C, 66,49; H, 5,83; N, 3,52%

20

EJEMPLO 12

De una manera similar a la descrita en el Ejemplo 3, se hicieron reaccionar 0,1 moles de N-(clorometil)-1-metil-2-fenilmaleimida con 0,1 moles de ácido crisantémico, para obtener N-(crisantemoximetil)-1-metil-2-fenilmaleimida, $n_D^{21,5} = 1,5572$, con un 84% de rendimiento.

306656



Análisis

Encontrado	C, 72,04; H, 7,00; N, 3,79%
Calculado (como $C_{22}H_{25}NO_4$):	C, 71,91; H, 6,86; N, 3,81%

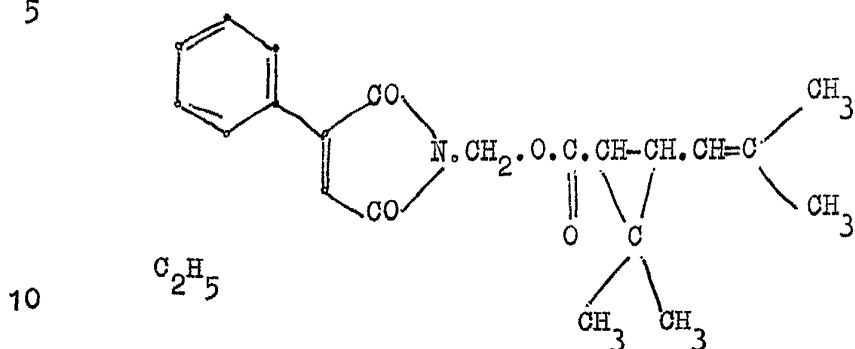
Ejemplo 13

De una manera similar a la descrita en el Ejemplo 2, se hicieron reaccionar 0,1 moles de N-(hidroximetil)-1-etil-2-fenilmaleimida con 0,102 moles de cloruro de crisantemoilo para obtener N-(crisantemoximetil)-1-etil-2-fenilmaleimida, de punto de fusión 98-100°C, con un 90% de rendimiento.

306656



5



10

15

Análisis

Encontrado: C, 72,33; H, 7,21; N, 3,70%

Calculado (como C_{23}

H_{27}NO_4): C, 72,42; H, 7,13; N, 3,67%

20

25

EJEMPLO 14

De una manera similar a la descrita en el Ejemplo 1, se hicieron reaccionar 0,1 moles de N-(hidroximetil)-metil-2-(2',4'-dimetilfenil) maleimida con 0,1 moles de anhídrido del ácido pirétrico, para obtener N-(piretroximetil)-1-metil-2-(2',4'-dimetilfenil)maleimida, $n_D^{20} = 1,5658$, con

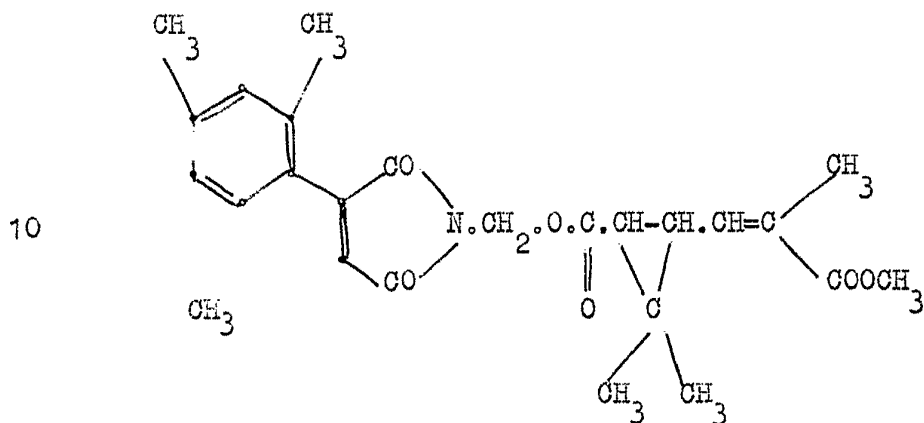
30

306656



un 82% de rendimiento.

5



15

Análisis

20

Encontrado:	C, 68,42; H, 6,66; N, 3,14%
Calculado (como C ₂₅	
H ₂₉ NO ₆):	C, 68,32; H, 6,65; N, 3,19%

25

Ejemplo 15

De una manera similar a la descrita en el Ejemplo 3, se hicieron reaccionar 0,1 moles de N-(clorometil)-1-metil-2-(para-anisil) maleimida con 0,1 moles de ácido crisantémi-

30

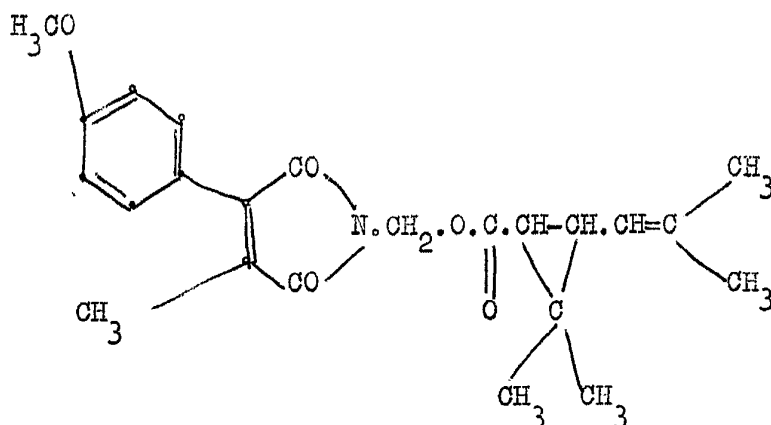
306656



co, para obtener N-(crisantemoximetil)-1-metil-2-(para-anisil) maleimida, $n_D^{23} = 1,5580$, con un 87% de rendimiento.

5

10



15

Análisis

20

Encontrado: C, 69,21; H, 6,87; N, 3,24%

Calculado (como C_{23}

$H_{27}NO_5$): C, 69,50; H, 6,85; N, 3,52%

25

EJEMPLO 16

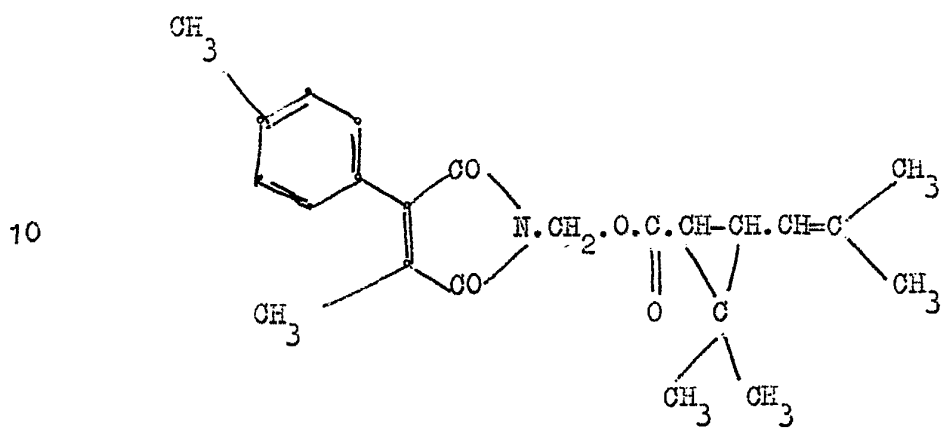
De una manera similar a la descrita en el Ejemplo 1, se hicieron reaccionar 0,1 moles de N-(hidroximetil)-1-metil-2-(para-tolil) maleimida con 0,1 moles de anhídrido del ácido crisantémico, para obtener N-(crisantemoximetil)-1-metil

306656



-2-(para-tolil) maleimida, punto de fusión 82 a 85°C, con un 83% de rendimiento.

5



10

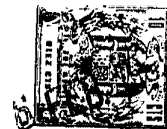
15

Análisis

20	Encontrado:	C, 72,48; H, 7,11; N, 3.81%
	Calculado (como C ₂₃ H ₂₇ NO ₄):	C, 72,42; H, 7,13; N, 3,67%

Como se ha mencionado arriba, los presentes ester-
 25 res poseen un poder insecticida superior, y exhiben un rápido efecto de atontamiento y un excelente efecto destructor de las moscas domésticas, mosquitos, cucarachas, etc. Además, estos ester-
 es son especialmente útiles para fines sanitarios y domésticos, debido a su rápida eficacia e inocuidad.

30 Los presentes ester-
 es son empleados adecuadamente,



para la preparación de composiciones insecticidas que tienen usos extendidos, en relación con su bajo coste.

5 Para la formulación de la composición insecticida que contiene el presente compuesto como ingrediente activo esencial, se pueden formular soluciones oleosas, concentra-
dos emulsificables, polvos humectables, polvos para espolvo-
rear, aerosoles, hélices contra mosquitos, cebos y otras
preparaciones, utilizando los vehículos, diluyentes o agen-
tes auxiliares empleados generalmente, de acuerdo con el mé-
todo conocido por los expertos en la técnica en los casos de
10 la formulación del extracto de piretro y la aletrina. Si el compuesto es cristalino, se emplea, preferiblemente, como una solución preparada preliminarmente en un disolvente orgánico, tal como acetona, xileno, metilnaftaleno, etc., dependiendo
15 del tipo de la formulación.

Si se desea, los presentes esteres pueden ser empleados para la preparación de las composiciones insecticidas en combinación con otro componente insecticida, tal como
piretroide, por ejemplo extracto de pelitre y aletrina, com-
puestos de organocloro y de organofosforo, agente sinérgico
20 para el piretroide, por ejemplo, butóxido de piperonilo, sulfóxido de piperonilo, éter beta-butoxi-beta'-tiocianodietílico y similares. Por combinación con este otro ingrediente, la presente composición insecticida puede ser adaptada
25 a usos más generales, con un efecto más intensificado.

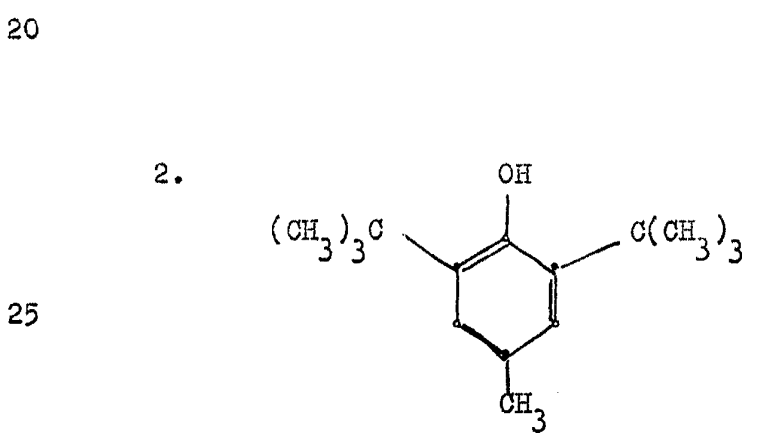
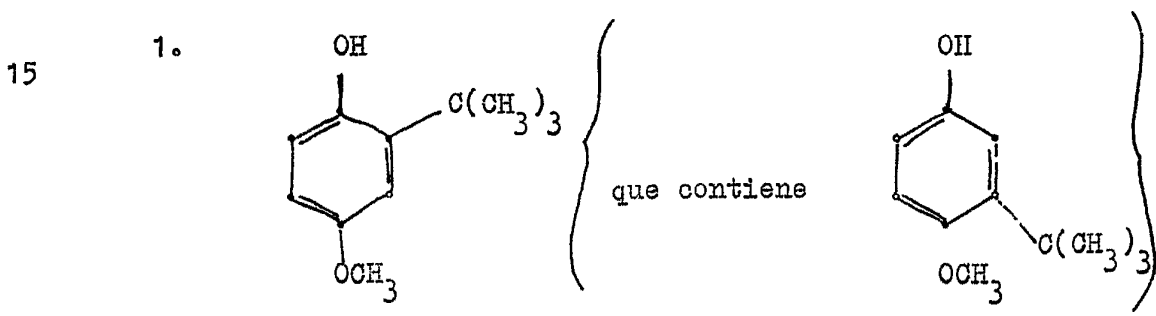
En términos concretos, los presentes esteres pueden ser mezclados con al menos una piretrina, aletrina, tiofosfato de O,O-dimetil-O-(3-metil-4-nitrofenilo), malatión, diazinona, dimetoato, gamma-BHC, y otros, para obtener una
30 composición pesticida que posea una elevada actividad insec-

306656

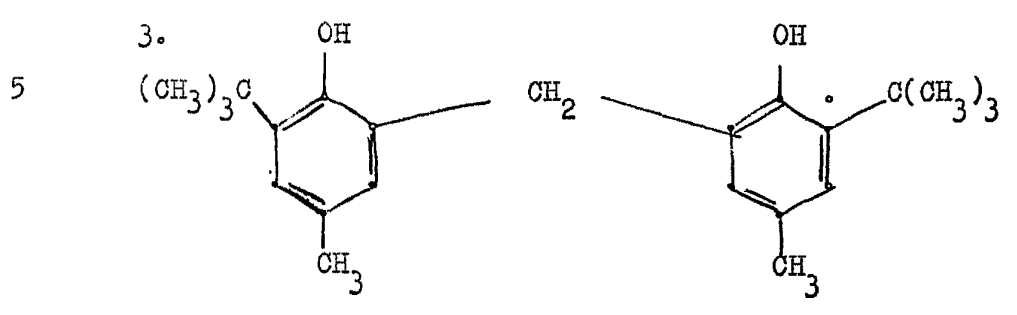


ticida con una rápida eficacia. En tales casos, ambos componentes pueden ser mezclados en una amplia gama de proporciones, por ejemplo, en relación de 0,05:1 a 1:0,05 en peso del éster a otro componente insecticida.

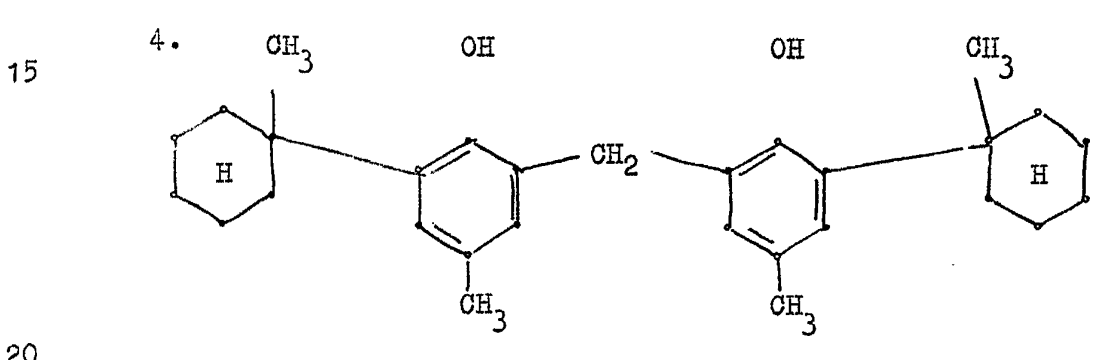
5 Los presentes esteres son relativamente estables. Sin embargo, si los presentes esteres han de ser almacenados bajo condiciones severas durante un prolongado período de tiempo, pueden ser adicionados, preferiblemente, con una pequeña cantidad de un estabilizador, por ejemplo, compuestos de alcoholfenol, tales como los que tienen la fórmula



306656



10



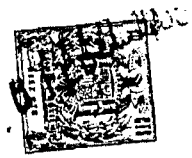
20

25

La cantidad de estabilizador, si se añade, puede ser inferior al 1% en peso del éster presente, ordinariamente de 1 a 0,1%.

Los siguientes ejemplos son ilustraciones de las composiciones insecticidas que contienen los ésteres de los ácidos ciclopropanocarboxílicos de acuerdo con la invención, y de las actividades insecticidas.

30



EJEMPLO 17

Una solución de 2 g de N-(crisantemoximetil)-metil
maleimida en 10 g de xileno, fue diluída con un queroseno re-
5 finado hasta completar el volumen de 100 ml, obteniéndose pre-
paración oleosa al 2%.

10 10 ml de la preparación oleosa al 2% resultante
fueron pulverizados sobre moscas domésticas (adultas) en una
torre de sedimentación (Mc. Callan, S.E.A., Wellman, R.H.,
Contributions of Boyce Thomson, Inst. Vol. 12, página 451,
1942) en el espacio de 10 segundos. Al cabo de 10 segundos,
se abrió la compuerta u obturador y se expusieron las moscas
domésticas a la nebulización durante 10 minutos y, seguidamen-
te, se sacaron de la torre de sedimentación. Las moscas domés-
15 ticas fueron mantenidas a una temperatura constante, examinán-
dose la mortalidad al cabo de 20 horas. La mortalidad fue
superior al 90%.

EJEMPLO 18

20 Una solución de 0,2 g de N-(crisantemoximetil)-
dimetilmaleimida en 0,5 g de xileno, fue diluída con un que-
roseno refinado hasta completar el volumen de 100 ml, obte-
niéndose así una preparación oleosa al 0,2%.

25 En una caja de vidrio de 70 cm³, se liberaron unas
30 moscas domésticas (adultas), y 0,3 ml de la preparación
oleosa al 0,2% así preparada, se pulverizaron uniformemente
con un atomizador en el interior de la caja. Se observó el
índice de atontamiento de las moscas domésticas de acuerdo
con el lapso de tiempo. Similarmente, se ensayó como compa-
30 ración una preparación oleosa al 0,3% conteniendo aletrina.



Proporción de atontamiento de moscas domésticas de acuerdo
con el lapso de tiempo %

	30 segun- dos.	1 minu- to	2 minu- tos	4 minu- tos	8 minu- tos	11 1/3 minutos	
5							
	El presente compuesto (0,2%)	4.8	29.7	59.7	74.0	86.3	90.4
	Aletrina(0,3%)	3.3	16.1	55.4	73.4	82.2	92.3

10

EJEMPLO 19

15 Se diluyó un gramo de N-(crisantemoximetil)-metil
etilmaleimida con un queroseno refinado hasta completar el
volumen de 100 ml, obteniéndose así una preparación oleosa
al 1%.

20 Por el método de la mesa metálica giratoria (Cam-
bell, F.L., Sullivan, W.N., Soap an Sanit. Chemicals Vol.
14, nº 6, página 119, 1938), se pulverizaron muestras de 5 ml
cada una de la preparación oleosa al 1% o de ésta diluida con
un queroseno refinado, sobre unas 100 moscas domésticas
(adultas) en el espacio de 10 segundos. Al cabo de 20 segun-
dos, se abrió la compuerta u obturador y se expusieron las
25 moscas domésticas a la nebulización, durante 10 minutos. A
continuación, se trasladaron las moscas a una caja. Las mos-
cas se mantuvieron a una temperatura constante, examinándose
la mortalidad después de 24 horas.

30

306656



	Concentración del ingrediente %	Mortalidad %
	1,0	98,2
	0,5	70,5
5	0,25	44,3

EJEMPLO 20

10 Se diluyeron 0,4 g de N-(crisantemoximetil)-diethyl maleimida con queroseno refinado, hasta completar el volumen de 100 ml, obteniéndose así una preparación oleosa, al 0,4%. La preparación oleosa al 0,4% resultante fue ensayada de una manera similar a la descrita en el Ejemplo 18.

15

Proporción de atontamiento de moscas domésticas de acuerdo con el lapso de tiempo%

	30 segundos	1 minuto	2 minutos	4 minutos	8 minutos	11 1/3 minutos
20 El presente compuesto (0,4%)	4.8	20.9	64.9	76.3	82.6	88.1
25 Preparación oleosa de aletrina(0,3%)	3.2	17.4	47.9	71.0	84.2	92.0

EJEMPLO 21

30 De una manera similar a la descrita en el Ejemplo

306656



1965

19, se prepararon y ensayaron 100 ml de solución en queroseno refinado que contenían 0,6 g de N-(crisantemoximetil)-metil n-propilmaleimida.

5

	Concentración del ingrediente %	Mortalidad %
	0,6	83,7
10	0,3	70,6
	0,15	38,4

EJEMPLO 22

15

Se obtuvo un concentrado emulsificable por mezcla uniforme de 10 g de N-(crisantemoximetil)-metil isopropilmaleimida, 80 g de xileno y 10 g de Scropol SM-200 (un agente tensioactivo, marca de la Toho Chemical Co., Ltd.).

20

El concentrado emulsificable al 10% resultante fue diluido con 10 veces su peso de agua y ensayado de una manera similar a la descrita en el Ejemplo 17, a excepción de que la compuerta u obturador se abrió al cabo de 5 segundos en lugar de 10 segundos, a partir de la pulverización. La mortalidad fue mayor del 90%.

25

EJEMPLO 23

Una solución de 0,75 g de N-(crisantemoximetil)-dimetilmaleimida en 30 ml de acetona, fue mezclada uniformemente con 99,25 g de un vehículo para hélices contra mosqui-

30

306656



5 tos (una mezcla de polvo tabú y residuo de pelitre en proporción en peso de 2:3). Después de evaporar la acetona, se amasó la mezcla con 180 ml de agua. El producto amasado fue moldeado y secado para obtener una hélice contra mosquitos que contenía 0,75% de ingrediente.

10 En una caja de vidrio de 70 cm cúbicos, se liberaron unos 30 mosquitos comunes (adultos). Se mantuvo horizontalmente en el centro del fondo de la caja, prendiéndose fuego por ambos extremos, un trozo de 1 g de la hélice contra mosquitos de 0,75%. Se observó la proporción de atontamiento de los mosquitos de acuerdo con el lapso de tiempo.

15 De manera similar, se preparó y ensayó como comparación, una hélice contra mosquitos de 0,75% que contenía aletrina.

15

Proporción de atontamiento de los mosquitos comunes de acuerdo con el lapso de tiempo %

20

	3 minu- tos	6 minu- tos	12 minu- tos	24 minu- tos	48 minutos
El presente compuesto (0,75%)	3,9	12,3	50,6	88,8	99,3
25 Aletrina (0,75%)	2,0	6,6	45,3	84,5	92,6

25

EJEMPLO 24

30

De una manera similar a la descrita en el Ejemplo



23, se preparó y ensayó una hélice contra mosquitos de con-
 tenía 1,5% en peso de N-(crisantemoximetil)-etilmaleimida, a
 excepción de que se empleó un trozo de hélice contra mosqui-
 5 tos de 2 g en lugar de un trozo de 1 g, y moscas domésticas
 en lugar de mosquitos comunes. De manera similar, se prepa-
 ró y ensayó como comparación, una hélice contra mosquitos de
 0,75% que contenía aletrina

10 Proporción de atontamiento de moscas domésticas de acuerdo
con el lapso de tiempo (%)

	6 minu- tos	12 minu- tos	24 minu- tos	48 minu- tos	78 minutos
15 El presente com- puesto (1,5%)	2.0	8.2	50.4	82.8	84.7
Aletrina (0,75%)	0	3.4	31.6	70.4	81.3

20 EJEMPLO 25

De una manera similar a la descrita en el Ejemplo
 19, se ensayaron las preparaciones oleosas de la N-(piretro-
 ximetil)-dimetilmaleimida, N-(piretroximetil)-metil etilmalei-
 25 mida, N-(piretroximetil)-metil n-propilmaleimida y N-(piretro
 ximetil)-dietilmaleimida.

30

306656



5	<u>Compuesto</u>	<u>Concentra- ción del ingredien- te (%)</u>	<u>Proporción de atonta- miento de moscas domés- ticas (%) (después de 10 minutos)</u>	<u>Mortalidad de moscas domésticas (%) (después de 24 horas)</u>
	N-(piretroximetil)- dimetilmaleimida	0,25	100	84,3
10	N-(piretroximetil)- metil etilmaleimida	0,5	100	98,8
	N-(piretroximetil)- metil n-propilmaleimida	1,0	100	80,3
	N-(piretroximetil)- dietilmaleimida	0,5	100	92,7

15

EjemPlo 26

20 De una manera similar a la descrita en el ejemplo 18, se prepararon y ensayaron 100 ml de solución en queroseno refinado que contenían 0,18 g de N-(piretroximetil)-dimetilmaleimida.

25 Proporción de atontamiento de moscas domésticas de acuerdo con el lapso de tiempo (%)

	30 segundos	1 minuto	2 minu- tos	4 minu- tos	8 minutos
El presente compuesto(0.18%)	11.8	46.8	69.0	85.5	89.3
Preparación oleo- sa de aletrina (0,4%)	7.2	23.3	49.7	70.9	83.6

30



EJEMPLO 27

5 Una solución de 1 g de N-(piretroximetil)-metil-
tilmaleimida en 5 g de acetona, fue mezclada convenientemen-
te con 99 g de talco de 74 micras de abertura de malla, en
un mortero, y se evaporó la acetona de la mezcla para dejar
una preparación en polvo para espolvorear al 1%.

10 Unas 50 moscas (adultas) fueron introducidas en un
recipiente hondo cubierto con una tela metálica, el cual fue
depositado seguidamente en el fondo de la torre de sedimen-
tación. Un gramo de la preparación en polvo para espolvorear
resultante fue pulverizado hacia arriba a una presión de
1,4 kg/cm².

15 Al cabo de 10 segundos, se abrió la compuerta y se
expusieron las moscas al polvo pulverizado que caía, durante
10 minutos y, seguidamente, se sacaron de la torre. Las mos-
cas se mantuvieron a una temperatura constante de 27°C y se
examinó la mortalidad al cabo de 24 horas. La mortalidad
fue superior al 90%.

20

EJEMPLO 28

25 Se obtuvo un concentrado emulsificable mezclando
uniformemente 10 g de N-(piretroximetil)-dietilmaleimida,
80 g de xileno y 10 g de Sorpol SM-200 (un agente tensioac-
tivo, marca de la Toho Chemical Co., Ltd.).

30 El concentrado emulsificable al 10% resultante
fue diluído con agua y ensayado de una manera similar a la
descrita en el Ejemplo 17, a excepción de que la compuerta
se abrió al cabo de 5 segundos en lugar de al cabo 10 segun-
dos, a contar de la pulverización.

335856



	Concentración del ingrediente (%)	Mortalidad (%)
	2,0	95,4
5	1,0	85,1
	0,5	16,0

10 EJEMPLO 29

De una manera similar a la descrita en el Ejemplo 27, se preparó y ensayó una preparación en polvo para espolvorear al 3%, que contenía N-(piretroximetil)-fenilmaleimida, a excepción de que la mortalidad fue examinada al cabo de 20 horas en lugar de 24 horas. La mortalidad fue del 90%.

20 EJEMPLO 30

0,4 g de N-(crisantemoximetil)-1-metil-2-fenilmaleimida fueron diluidos con queroseno hasta completar el volumen de 100 ml, obteniéndose así una preparación oleosa al 0,4%. La preparación oleosa al 0,4% resultante fue ensayada de una manera similar a la descrita en el Ejemplo 18.

25 Proporción de atontamiento de moscas de acuerdo con el lapso de tiempo (%)

	30 segundos	1 minuto	2 minutos	4 minutos	8 minutos	11 $\frac{1}{3}$ minutos
El presente compuesto (0,4%)	1.3	8.0	18.8	65.5	85.6	89.5
Preparación oleosa de aletrina (0,3%)	1.7	5.8	34.1	72.2	86.0	92.7

306656



EJEMPLO 31

Una solución de 1 g de N-(crisantemoximetil)-1-
etil-2-fenilmaleimida en 10 g de xileno, fue diluída con un
5 queroseno refinado hasta completar el volumen de 100 ml,
obteniéndose así una preparación oleosa al 1%.

La preparación oleosa al 1% resultante fue ensaya-
da de una manera similar a la descrita en el Ejemplo 19, a
excepción de que se emplearon 50 moscas/grupo en lugar de
10 100 moscas.

	Proporción de atontamiento de moscas (al cabo de 10 minutos) (%)	Proporción de atontamien to de moscas (al cabo de 24 horas) (%)
15	100	94

Ejemplo 32

20 Una solución de 1 g de N-(piretroximetil)-1-metil-
2-(2',4'-dimetil-fenil)-maleimida en 5 g de xileno, fue di-
luída con queroseno hasta completar el volumen de 100 ml, ob-
teniéndose así una preparación oleosa al 1%.

25 La preparación oleosa al 1% resultante fue ensaya-
da de una manera similar a la descrita en el Ejemplo 27, a
excepción de que se utilizaron 5 ml de la preparación oleosa
en lugar de 1 g de la preparación en polvo para espolvorear,
y de que la mortalidad se examinó al cabo de 20 horas en lu-
30 gar de 24 horas. La mortalidad fue del 97%.

306656



EJEMPLO 33

5 Un concentrado emulsificable fue obtenido por mez-
clado uniforme de 20g de N-(crisantemoximetil)-1-metil-2-(p-
anisil) maleimida, 70 g de xileno y 10 g de Sorpol SM-200
(un agente tensioactivo, marca de la Toho Chemical Co., Ltd.).

10 El concentrado emulsificable al 20% resultante fue
diluído con 10 veces su peso de agua y ensayado de una manera
similar a la descrita en el Ejemplo 17, pulverizándolo hacia
arriba a una presión de 1,4 kg/cm² y utilizando 50 moscas/
grupo. La mortalidad fue del 95%.

EJEMPLO 34

15 Una solución de 0,5 g de N-(crisantemoximetil)-1-
metil-2-(para-tolil) maleimida en 1,5 de xileno fue diluída
con queroseno refinado hasta completar el volumen de 100 ml,
obteniéndose así una preparación oleosa al 0,5%.

20 De una manera similar a la descrita en el Ejemplo
19, se ensayó la preparación oleosa al 0,5% resultante, a ex-
cepción de que se utilizaron 50 moscas/grupo en lugar de 100
moscas. La mortalidad fue del 96%.

25 Esta solicitud que corresponde a la presentada en
Japón el 3 de Diciembre de 1.963, bajo el n° 65.180/63; el 3
de Diciembre de 1.963, bajo el n°65.181/63; el 5 de Diciembre
de 1.963, bajo el n°65.621/63; el 17 de Diciembre de 1.963,
bajo el n°68.215/63; el 19 de Diciembre de 1.963, bajo el
n° 68.673/63; el 18 de Marzo de 1.964, bajo el n°14.946/64 y
el 14 de Abril de 1.964, bajo el n° 20.912/64, se acoge a los
30 beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propie-
dad Industrial.

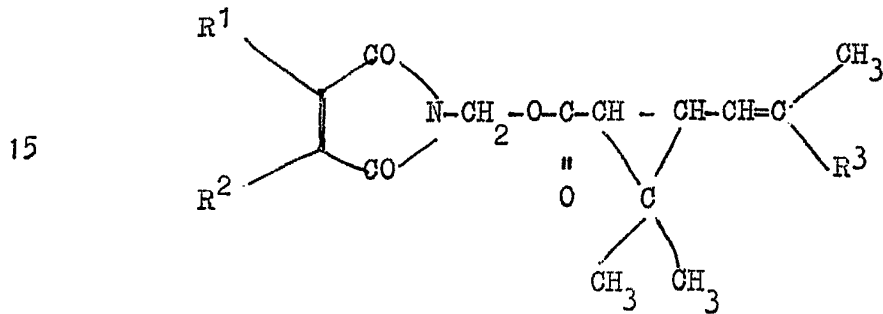
306656



N O T A

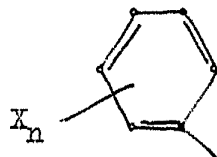
5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años son los siguientes:

10 1.- Mejoras introducidas en la preparación de esteres de ácido ciclopropanocarboxílico que tienen la fórmula general



20 en donde R¹ es un miembro seleccionado del grupo que consta de átomo de hidrógeno, radicales de metilo, etilo, propilo e isopropilo, y teniendo los radicales la fórmula general

25



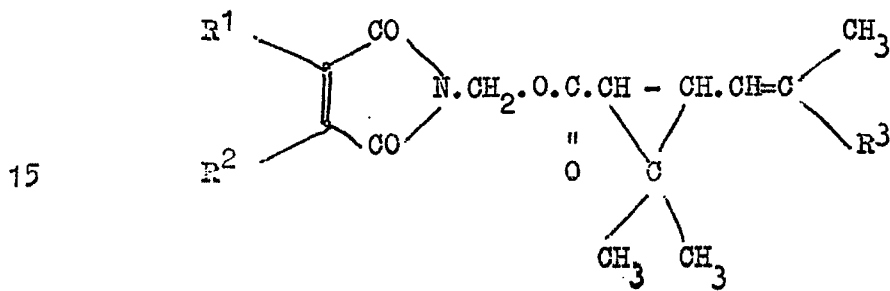
306656



en la que X es un miembro seleccionado del grupo que consta
 de radicales metilo y etoxi, n es un número entero de 0 a 2,
 R² es un miembro seleccionado del grupo que consta de átomo
 de hidrógeno y radicales metilo, etilo, propilo e isopropilo,
 5 R³ es un miembro seleccionado del grupo que consta de radi-
 cales metilo y metoxicarbonilo.

2.- Un procedimiento para preparar esteres de áci-
 do ciclopropanocarboxílico que tienen la fórmula general

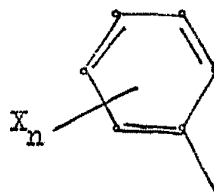
10



20

en la que R¹ es un miembro seleccionado del grupo que consta
 de un átomo de hidrógeno, radicales metilo, etilo, propi-
 lo e isopropilo, y teniendo los radicales la fórmula general

25

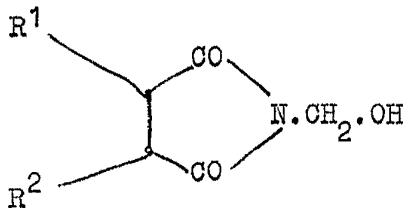


306656



en la que X es un miembro seleccionado del grupo que consta de radicales metilo y metoxi, y n es un número entero de 0 a 2, R² es un miembro seleccionado del grupo que consta de átomo de hidrógeno, y radicales metilo, etilo, propilo e isopropilo, y R³ es un miembro seleccionado del grupo que consta de radicales metilo y metoxicarbonilo, cuyo proceso comprende esterificar un compuesto de maleimida que tiene la fórmula general

10

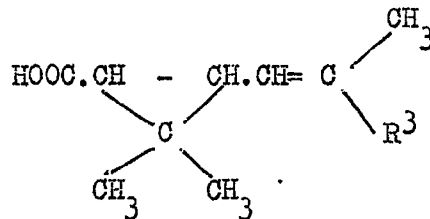


15

en la que R¹ y R² tienen los mismos significados identificados anteriormente, con un ácido ciclorpropanocarboxílico que tiene la fórmula general

20

25



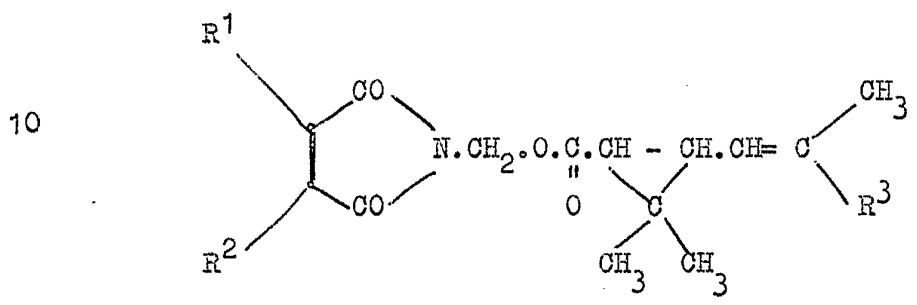
30

306656



en la que R³ tiene el mismo significado identificado anteriormente, de acuerdo con el procedimiento de esterificación general.

5 3.- Un procedimiento para preparar esteres de ácido ciclopropanocarboxílico que tienen la fórmula general

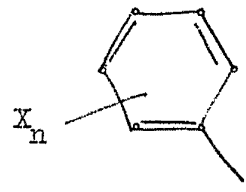


15

en la que R¹ es un miembro seleccionado del grupo que consta de un átomo de hidrógeno, radicales metilo, etilo, propilo e isopropilo, y teniendo los radicales la fórmula general

20

25



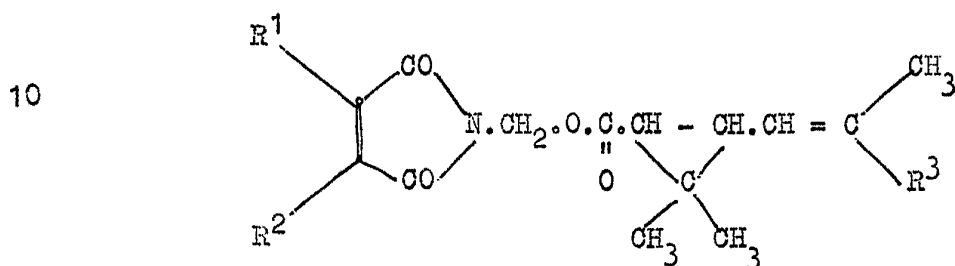
30

306656



en la que R³ tiene el mismo significado identificado anteriormente, y un ester de alcoholo inferior, un haluro de ácido y un anhídrido de ácido de él.

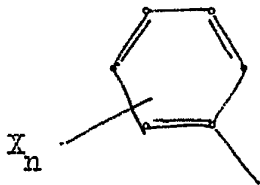
5 4.- Un procedimiento para preparar esteres de ácido ciclopropanocarboxílico que tienen la fórmula general



en la que R¹ es un miembro seleccionado del grupo que consta de un átomo de hidrógeno, radicales metilo, etilo, propilo e isopropilo, y teniendo los radicales la fórmula general

20

25



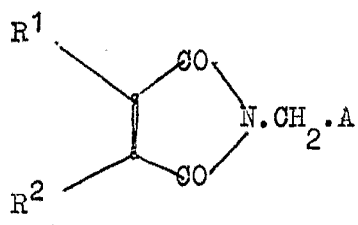
30

306656



en la que X es un miembro seleccionado del grupo que consta de radicales metilo y metoxi, y n es un número entero de 0 a 2, R₂ es un miembro seleccionado del grupo que consta de un átomo de hidrógeno, y radicales metilo, etilo, propilo e iso propilo, R³ es un miembro seleccionado del grupo que consta de radicales metilo y metoxicarbonilo, cuyo procedimiento comprende poner en contacto un compuesto de maleimida que tiene la fórmula general

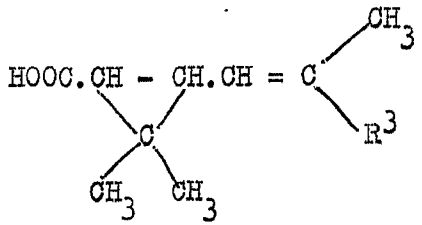
10



15

en la que R¹ y R² tienen los mismos significados identificados anteriormente y A significa un átomo de halógeno, con una sal de metal alcalino de un ácido ciclopropanocarboxílico que tiene la fórmula general

25



30

306656



en la que R³ tiene el mismo significado identificado anteriormente.

5 5.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones insecticidas, caracterizadas porque las mismas contienen un éster de ácido ciclopropanocarboxílico según se define en la reivindicación 1 como ingrediente activo esencial.

10 6.- Mejoras introducidas en la preparación de soluciones oleosas insecticidas caracterizadas porque las mismas contienen un éster de ácido ciclorpropanocarboxílico según se define en la reivindicación 1 como ingrediente activo principal.

15 7.- Mejoras introducidas en la preparación de concentrados emulsionables insecticidas caracterizadas porque los mismos contienen un éster de ácido ciclopropanocarboxílico según se define en la reivindicación 1, como ingrediente activo esencial.

20 8.- Mejoras introducidas en la preparación de polvos insecticidas para espolvorear, caracterizadas porque los mismos contienen un éster de ácido ciclo propanocarboxílico según se define en la reivindicación 1 como ingrediente activo esencial.

25 9.- Mejoras introducidas en la preparación de polvos humectables insecticidas caracterizadas porque los mismos contienen un éster de ácido ciclopropanocarboxílico según se define en la reivindicación 1, como ingrediente activo esencial.

30 10.- Mejoras introducidas en la preparación de aerosoles insecticidas caracterizadas porque los mismos contienen un ester de ácido ciclopropanocarboxílico según se



define en la reivindicación 1 como ingrediente activo esencial.

5 11.- Mejoras introducidas en la preparación de hélices contra mosquitos caracterizadas porque las mismas contienen un ester de ácido ciclopropanocarboxílico según se define en la reivindicación 1 como ingrediente activo esencial.

10 12.- Mejoras introducidas en la preparación de cebos insecticidas caracterizadas porque contienen un éster del ácido ciclopropanocarboxílico según se define en la reivindicación 1 como ingrediente activo esencial.

13.- Mejoras introducidas en la preparación de esteres de ácido ciclopropanocarboxílico.

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

Esta Memoria consta de cuarenta y siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P. A.

6 FEB. 1965

20

[Handwritten signature]
Director de Estudios
P. A.

306556