

1 FEB. 1965

P.- 28.542

Case A-46 Div



308830

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de MONSANTO CHEMICALS (AUSTRALIA) LIMITED, entidad australiana, establecida en Somerville Road, West Footscray, Victoria, Australia, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE CONCENTRADOS INSECTICIDAS"

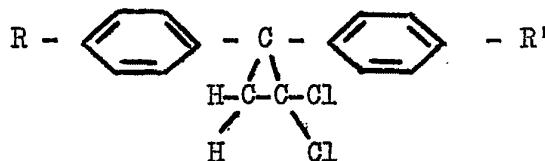
-----

La presente invención se refiere a métodos de combatir pestes de insectos, particularmente pestes de insectos resistentes al DDT tales como mosquitos y moscas resistentes al DDT y sus larvas, así como para combatir  
5 otras pestes de insectos en general tales como Prodenia eridania, según se indica a continuación en la presente, la invención proveyendo para tal fin nuevos compuestos y formulaciones insecticidas.

Se ha descubierto ahora que 1-(4-halofenil)-1-  
10 (4'-halofenil)-2,2-diclorociclopropanos de la fórmula es-



structural:



5

en la cual R y R' son sustituyentes simétricos y asimétricos elegidos de entre cloro, bromo y flúor, son sumamente útiles para controlar pestes de insectos resistentes al DDT tales como mosquitos y moscas resistentes al DDT y sus larvas, además de ser útiles para combatir pestes de insectos en general. Compuestos preferidos que pertenecen a la clase especificada para los fines de la invención son 1-(4-clorofenil)-1-(4'-clorofenil)-2,2-diclorociclopropano; 1-(4-fluorofenil)-1-(4'-fluorofenil)-2,2-diclorociclopropano; y 1-(4-bromofenil)-1-(4'-bromofenil)-2,2-diclorociclopropano, empero, otros compuestos útiles de esta clase son 1-(4-clorofenil)-1-(4'-fluorofenil)-2,2-diclorociclopropano; 1-(4-clorofenil)-1-(4'-bromofenil)-2,2-diclorociclopropano; y 1-(4-fluorofenil)-1-(4'-bromofenil)-2,2-diclorociclopropano.

10

15

20

25

30

Se supone que la incapacidad de la vida insectil de efectuar la deshidrocloración de los compuestos arriba especificados es responsable de la actividad, única en su género, de dichos compuestos contra pestes de insectos que han llegado a ser resistentes contra el DDT. Utilizando 1-(4-clorofenil)-1-(4'-clorofenil)-2,2-diclorociclopropano como compuesto de ensayo, se ha establecido que la DL<sub>50</sub> de dicho compuesto para moscas resistentes al DDT, según se especifica en los datos de ensayo que más adelante

3 0 8 8 3 0



5 se ofrecen, es de 0,5 gamma/insecto en comparación con DL<sub>50</sub> superior a 200 gamma/insecto para el DDT mismo, mientras que la DL<sub>50</sub> del mismo compuesto para larvas del gusano del tabaco resistentes al DDT (35 mg) es de 4,0 gamma en comparación con DL<sub>50</sub> superior a 100 gamma para el DDT mismo.

10 Se ha establecido que los compuestos arriba especificados, además de su actividad insecticida única en su género, tienen también un nivel de toxicidad muy bajo. Así se ha establecido que el 1-(4-clorofenil)-1-(4'-clorofenil)-2,2-diclorociclopropano tiene una DL<sub>50</sub> bucal para ratas machos y hembras del 1090 mg/kg, que es cuatro veces el margen de seguridad del DDT mismo. En pruebas de absorción por la piel, una aplicación de 1000 mg/kg del mismo compuesto a conejos machos y hembras ha demostrado 15 no ser letal. En ensayos de fitotoxicidad con plantas, la aplicación del mismo compuesto a razón de 30 kg/hectárea a una gama extensa de plantas económicas no demostró fitotoxicidad alguna.

20 Al combatir pestes de insectos de acuerdo con la invención, cualquiera de los compuestos activos especificados ya sea solo o en composiciones insecticidas comprendiendo cualquiera de dichos compuestos activos o varios de ellos, es aplicado a las pestes insectiles o a su 25 medio ambiente en cantidad letal o tóxica. Esto puede ser efectuado, distribuyendo el o los compuestos activos especificados o una composición insecticida que los comprende, en un ambiente infestado o en un ambiente frecuentado por los insectos, por ejemplo suelo agrícola u otros medios de 30 cultivo o medios que atraen a los insectos por razones de



alimentación, propagación o habitación, de cualquier manera conveniente que permita someter a los insectos a la acción insecticida del o de los compuestos especificados, activos. Esta distribución puede ser efectuada por pulverización o aplicación de composiciones en forma de partículas sólidas a una superficie infestada con la peste de insectos o que atrae a los insectos, por ejemplo la superficie del suelo agrícola u otros medios de habitación tales como la superficie, sobre el suelo, de plantas huéspedes, mediante cualquiera de los métodos convencionales, por ejemplo espolvoreo, pulverización mecánica o manual, y pulverización-espolvoreo. Esta distribución también puede ser efectuada bajo la superficie, mezclando simplemente el o los compuestos activos especificados, solos o como parte de un líquido insecticida pulverizado o de una composición en forma de partículas sólidas, con el ambiente infestado o con el ambiente frecuentado por los insectos, o empleando un vehículo líquido para el o los compuestos activos especificados a fin de lograr la penetración e impregnación del subsuelo.

Así pues, aunque los compuestos activos especificados son útiles, por sí solos, para combatir pestes de insectos, es preferible, al llevar a la práctica la presente invención, aplicar los compuestos activos especificados a los insectos o al ambiente de éstos en forma dispersada en un agente de extensión apropiado. En esta memoria descriptiva, el término "dispersado" se usa en su acepción más alta posible, de modo que significa que partículas del o de los compuestos activos especificados pueden ser de tamaño molecular y mantenidas en solución ver-

3 0 8 8 3 0



dadera en un solvente orgánico apropiado; el término significa también que las partículas pueden ser de tamaño coloidal y distribuidas en una fase líquida en forma de suspensión o emulsión, o en forma de partículas mantenidas en suspensión por agentes tensioactivos de carácter no ionizante; el término significa también que las partículas pueden estar distribuidas en un vehículo viscoso semisólido tal como petróleo u otra base de unguento inionizante, pudiendo estar disueltas en el vehículo semisólido o mantenidas en suspensión en el mismo con ayuda de apropiados agentes tensioactivos inionizantes; el término significa también que las partículas pueden estar mezcladas con, y distribuidas en, un vehículo sólido proveyendo una mezcla en forma de partículas, por ejemplo bolitas, gránulos o polvos; y el término significa también que las partículas pueden formar partes de mezclas que se prestan para ser usadas como aerosoles, inclusive soluciones, suspensiones o emulsiones del compuesto activo especificado en un vehículo tal como diclorodifluorometano y fluorocloroalcanos similares o mezclas de los mismos, y/o con otras sustancias, y que hiervan a una temperatura inferior a la ambiental a presión atmosférica. En esta memoria descriptiva, la expresión "agente de extensión" incluye cualquier sustancia en la cual el compuesto activo especificado es dispersado, incluyendo por lo tanto los solventes de una solución verdadera, la fase líquida de suspensiones, emulsiones o aerosoles, el vehículo semisólido de unguentos, y la fase sólida de sólidos en forma de partículas, por ejemplo bolitas, gránulos y polvos.

La concentración del o de los compuestos acti-



vos especificados, empleados de acuerdo con la invención para combatir pestes de insectos, puede variar considerablemente siempre que la dosis requerida (es decir, la cantidad tóxica o letal) de los mismos sea suministrada a los insectos o al ambiente en que éstos viven. Cuando el agente de extensión es un líquido o una mezcla de líquidos (por ejemplo en soluciones, suspensiones, emulsiones o aerosoles), la concentración del compuesto activo especificado, empleada para suministrar la dosis deseada, es por lo general del orden de un 0,001 hasta un 50 por ciento ponderal. Cuando el agente de extensión es sólido o semisólido, la concentración del compuesto activo especificado, empleada para suministrar la dosis deseada, es por lo general del orden de un 0,01 hasta un 25 por ciento ponderal.

Existe un gran número de líquidos orgánicos que pueden ser usados para la preparación de soluciones, suspensiones o emulsiones del compuesto activo especificado. Por ejemplo, éter isopropílico, acetona, metiletiletanona, octanona, dioxano, ciclohexanona, tetracloruro de carbono, dicloruro etilénico, tetracloroetano, hexano, heptano, y alcanos superiores líquidos similares, naftalenos hidrogenados, nafta disolvente, benceno, tolueno, xileno, fracciones de petróleo (las que hierven casi completamente a temperaturas inferiores a 204,4°C y tienen un punto de inflamación superior a aproximadamente 26,7°C, particularmente querosén), aceites minerales que tienen un residuo insoluble superior a aproximadamente un 80 por ciento y preferentemente superior a aproximadamente un 90 por ciento. Cuando la fitotoxicidad del agente orgánico líquido de ex

3 08830



tensión puede presentar un problema, una porción del mismo puede ser reemplazada por hidrocarburos alifáticos de bajo peso molecular tales como dipenteno, diisobutileno, trímero propilénico, y similares, o líquidos orgánicos polares apropiados tales como los éteres alifáticos y las quetonas alifáticas conteniendo no más de aproximadamente 10 átomos de carbono, ejemplificados por acetona, metiletilquetona, diisobutilquetona, dioxano, éter isopropílico, y lo similar. En ciertos casos es conveniente emplear como agente de extensión una mezcla de líquidos orgánicos, por ejemplo un hidrocarburo aromático y una quetona alifática.

Cuando los compuestos activos especificados han de ser suministrados a las plagas insectiles o a su ambiente en forma de aerosoles, es conveniente disolver dichos compuestos en un solvente apropiado y dispersar la solución resultante en diclorodifluorometano o clorofluoroalcanos similares, o mezclas de éstos con o sin otros dispersantes de aerosoles que hiervan a una temperatura inferior a la ambiental a presión atmosférica. En tal sentido la invención provee un nuevo artículo de fabricación, conveniente para combatir insectos voladores, particularmente mosquitos resistentes al DDT, en casas y sus alrededores, el cual artículo comprende un continente presionizado que contiene una composición de aerosol incorporando dichos compuestos activos.

Los compuestos activos especificados son preferentemente aplicados a las plagas de insectos o al ambiente de éstas, en forma de emulsiones o suspensiones. Las emulsiones o suspensiones se preparan, dispersando dichos



compuestos activos ya sea tal cual o en forma de una solución orgánica de los mismos en agua, con ayuda de un agente tensioactivo iniónico, soluble en agua. El término "agente tensioactivo" se emplea en esta memoria descriptiva en el sentido de su uso en el tomo II de "Agentes tensioactivos y Detergentes" de Schwartz, Perry y Berch (1958, Interscience Publishers, Inc., Nueva York) en lugar de la expresión "agente emulsionante", para indicar genéricamente los diversos "agentes emulsionantes", "agentes dispersantes", "agentes humectantes" y "agentes esparcidores" que se prestan para ser mezclados con dichos compuestos activos a fin de asegurar una mejor humectación y dispersión del ingrediente activo en el vehículo acuoso en el cual dichos compuestos activos son insolubles, por reducción de la tensión superficial del agua (ver también "Química de Insecticidas, Fungicidas y Herbicidas", segunda edición, página 280). Los agentes tensioactivos contemplados son las sustancias capilarmente activas, bien conocidas, que son inionizantes (o iniónicas) y que se describen detalladamente en los tomos I y II de "Agentes tensioactivos y Detergentes" de Schwartz, Perry y Berch (1958, Interscience Publishers, Inc., Nueva York) y también en la publicación de noviembre de 1947, de "Chemical Industries" (páginas 811-824) en un artículo intitulado "Detergentes Sintéticos" por John W. McCutcheon, y también en las publicaciones de julio, agosto, septiembre y octubre de 1952, de "Soap and Sanitaru Chemicals" bajo el título "Detergentes Sintéticos". Las expresiones de estos artículos con respecto a sustancias capilarmente activas, inionizantes, quedan incorporadas por referen

3 08830



1 FEB 1963

cia en esta memoria descriptiva, a fin de no alargarla in  
necesariamente. Los agentes tensioactivos preferidos son  
los agentes tensioactivos iniónicos, solubles en agua, ex  
puestos en la patente norteamericana 2.846.398.

5                    Dichos compuestos activos pueden ser dispersados  
mediante procedimientos apropiados (por ejemplo tamboreo  
o molienda) en agentes de extensión sólidos, de naturaleza  
orgánica o inorgánica, y pueden ser aplicados en forma de  
partículas al ambiente de las pestes insectiles. Estos ma  
10                    teriales sólidos incluye, por ejemplo, fosfato tricálci-  
co, carbonato cálcico, caolín, arcilla calcareoferruginosa,  
kieselguhr, talco, bentonita, tierra de batán, pirofilita,  
tierra de diatomeas, magnesia calcinada, ceniza volcáni-  
ca, azufre y materiales orgánicos sólidos similares, e  
15                    incluyen por ejemplo materiales de naturaleza orgánica  
tales como corcho pulverulento, madera pulverulenta, y  
cáscaras de nuez pulverulentas. Los vehículos sólidos pre  
feridos son las arcillas absorbentes, por ejemplo bentoni-  
ta. Estas mezclas pueden ser usadas para fines insectici-  
20                    das en forma seca, o por adición de agentes tensioactivos  
iniónicos solubles en agua los sólidos en forma de partí-  
culas secas pueden hacerse humectables con agua de modo  
de obtener dispersiones o suspensiones acuosas estables,  
que se prestan para ser pulverizadas. Para fines especia-  
25                    les, el o los compuestos activos especificados pueden ser  
dispersados en un agente de extensión semisólido tal como  
petróleo, con o sin ayuda de promotores de solubilidad  
y/o agentes tensioactivos iniónicos.

30                    Un concentrado, por ejemplo en forma de base  
para pulverización o base sólida en forma de partículas,

3 0883 0



FEB 1963

5 puede ser provisto de manera tal que por simple mezcladura  
con agua o con un agente de extensión sólido (por ejemplo  
arcilla pulverulenta o talco) u otro material económico,  
fácilmente obtenible, puede ser producido un insecticida  
que se puede preparar fácilmente para pulverización o  
10 aplicación en forma de partículas sólidas, para uso domés-  
tico o agrícola. En tal composición de concentrado, el o  
los compuestos activos arriba especificados están general-  
mente presentes en una concentración del 5 al 95 por cien-  
to ponderal, el resto siendo formado por uno o más de los  
adyuvantes bien conocidos para insecticidas, tales como  
arcillas tensioactivas, solventes, diluentes, vehículos,  
adhesivos, agentes esparcidores, humectantes, y lo similar.

15 Un concentrado particularmente útil, listo para  
mezclarlo con o dispersarlo en otros agentes de extensión,  
es una mezcla de uno o varios compuestos activos especifi-  
cados con un agente humectante y dispersante en propor-  
ción de 0,1 hasta 20 partes del agente tensioactivo con  
una cantidad suficiente del o de los compuestos activos  
20 especificados para proporcionar 100 partes ponderales.  
Tal concentrado se presta particularmente bien para pulve-  
rización, a fin de combatir diversas plagas de insectos,  
mediante la adición de agua al mismo. Es ilustrativa de  
tal concentrado una mezcla íntima de 20 partes ponderales  
25 de 1-(4-clorofenil)-1-(4'-clorofenil)-2,2-diclorociclopro-  
pano y 5 partes ponderales de un agente humectante o dis-  
persante. Otro concentrado útil que se presta para comba-  
tir, por pulverización, plagas de insectos es una solu-  
ción (preferentemente lo más concentrada posible) de uno  
30 o varios de los compuestos activos especificados en un

3 0 8 8 3 0



5        solvente orgánico conteniendo una cantidad menor (por ejemplo un 0,5 hasta un 15 por ciento ponderal basado sobre el peso del o de los compuestos activos) de un agente emulsionante. Es ilustrativa de tal concentrado una solución de 1-(4-clorofenil)-1-(4'-clorofenil)-2,2-diclorociclopropano en nafta disolvente o xileno o una fracción de petróleo tal como querosén, conteniendo un agente emulsio-  
nante.

10        En todas las diversas dispersiones para fines in-  
secticidas, arriba descriptas, dichos compuestos activos pueden ser empleados con provecho en combinación con otros pesticidas, inclusive, por ejemplo, otros insectici-  
das, nematocidas, bactericidas y herbicidas. De esta mane-  
ra es posible obtener mezclas que son eficaces contra una  
15        gran variedad de pestes y otros organismos vivientes per-  
judiciales.

20        La actividad insecticida de los compuestos acti-  
vos arriba especificados quedó demostrada en las pruebas que a continuación se describen, en las cuales 1-(4-cloro-  
fenil)-1-(4'-clorofenil)-2,2-diclorociclopropano, que se  
identifica como compuesto A en las siguientes tablas I y  
II, y 1-(4-fluorofenil)-1-(4'-fluorofenil)-2,2-dicloroci-  
clopropano, que se identifica como compuesto B en las si-  
guientes tablas I y II, y 1-(4-bromofenil)-1-(4'-bromo-  
25        fenil)-2,2-diclorociclopropano, que se identifica como com-  
puesto C en las siguientes tablas I y II, se evaluaron  
con respecto a su acción contra larvas de mosquitos de la especie *Aedes aegypti*, de la familia Culicidae del orden  
Diptera, y contra *Prodenia eridania* de la familia Phalea-  
nidae del orden Lepidoptera, de la siguiente manera:  
30

3 08830



Aedes aegypti: Un tubo de cultivo sin reborde,  
 de 25 x 200 mm, se enjuagó con acetona y se colocó en un  
 soporte. El tubo se llenó con 70 cm<sup>3</sup> de agua destilada, y  
 0,1 cm<sup>3</sup> del compuesto de ensayo líquido, o 0,1 g del sólido,  
 se disolvió en acetona para formar un concentrado del  
 producto químico al 1% ponderal. 0,007 ml de este concen-  
 trado se introdujo con una pipeta en el tubo de cultivo  
 que contenía el agua destilada. Luego el tubo se taponó  
 con un tapón de goma lavado con acetona, y se agitó para  
 facilitar la mezcladura completa. Aproximadamente 25 lar-  
 vas del mosquito Aedes aegypti, portador de la fiebre ama-  
 rilla, en su estado temprano de desarrollo, se transfirieron  
 al tubo mediante una pipeta. Las larvas se mantuvieron  
 en el tubo de ensayo a temperatura de ambiente duran-  
 te 24 horas y al término de este tiempo se efectuaron ob-  
 servaciones de su mortalidad. La mortalidad porcentual re-  
 lacionada con la concentración de la sustancia química  
 bajo ensayo, en partes por millón, se indica en la si-  
 guiente tabla I:

Tabla I

<u>compuesto de ensayo</u>	<u>concentración, p.p.m.</u>		
	<u>2,0</u>	<u>0,2</u>	<u>0,02</u>
compuesto A	100	100	60
compuesto B	100	90	10
compuesto C	100	-	-

Prodenia eridania: Se preparó una solución bá-  
 sica primaria del compuesto a evaluar, disolviendo 100 mg  
 del compuesto en 10 ml de acetona. Luego una alícuota de  
 1,0 ml de esta solución básica primaria se diluyó con 9

308830



ml de acetona para proveer una solución conteniendo 1,0 microgramo, por microlitro, del compuesto a evaluar. Esta última solución se transfirió a una jeringa hipodérmica de 0,25 cm<sup>3</sup> que luego se introdujo en un dispositivo de tratamiento tópico, calibrado de modo de suministrar un microlitro por carrera. La palanca aplicadora se apretó varias veces para estar seguro de que no había burbujas de aire aprisionadas en la aguja, y luego la aguja se filtró con papel filtrante para eliminar cualquier exceso de solución. La palanca aplicadora se apretó una vez para suministrar un microlitro que se aplicó directamente a 12 discos recortados de hojas de haba con un diámetro de 6,4 mm. Larvas de *Prodenia eridania* individuales, en cierto estado de su desarrollo, se colocaron al lado de cada disco y larvas enjauladas con un casquete de plástico con un diámetro de 22,225 mm. Después de 48 horas a temperatura de ambiente se efectuaron observaciones de la mortalidad. Todas las larvas capaces de movimiento se consideraron como vivas. La mortalidad porcentual relacionada con la proporción de la substancia química bajo ensayo, a razón de gamma/insecto, se consigna en la siguiente tabla II:

Tabla II

	<u>proporción, gamma/insecto</u>	
	<u>1,0</u>	<u>0,1</u>
compuesto A	100	33
compuesto B	-	-
compuesto C	100	80

Al evaluar la ya mencionada actividad del 1-(4-clorofenil)-1-(4'-clorofenil)-2,2-diclorociclopropano con

3 08830



tra moscas resistentes al DDT, los ensayos se efectuaron de la siguiente manera: moscas domésticas hembras, de dos a tres días de edad, fueron anestesiadas con CO<sub>2</sub> gaseoso y recogidas individualmente por un ala mediante un forceps.

5 A cada mosca se aplicó una gota de 1 microlitro de la solución de la sustancia química (en el dorso del protorax). Por lo común se usaron diez moscas por nivel de dosis, en ensayos repetidos. El número de repeticiones variaba según la precisión deseada para el ensayo. Las moscas tratadas se colocaron en pequeñas cajas de cartón cerradas en su parte superior con un tejido de alambre. Durante el período de postratamiento se les suministró comida líquida.

10 Las moscas se mantuvieron a la temperatura y humedad relativa existente en el laboratorio. 24 horas después del tratamiento se efectuaron observaciones de la mortalidad. Las moscas incapaces de efectuar movimientos normales, de caminar y volar, se consideraron como muertas. Las moscas domésticas usadas, *Musca domestica*, pertenecían a una cepa de moscas identificada como "Cepa de Roper", y se obtuvieron por medio del Departamento de Pesticidas de la

15 Wiscosin Alumni Research Foundation, Madison, Wisconsin, Estados Unidos de América.

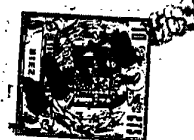
20

Al evaluar la ya mencionada actividad del 1-(4-clorofenil)-1-(4'-clorofenil)-2,2-diclorociclopropano contra larvas del gusano del tabaco, los ensayos se realizaron de la siguiente manera: las larvas, en cierto estado de su desarrollo, se trataron colocándoles una gota de 1 microlitro de la solución de la sustancia química (con el aplicador tópico de gotas) en el dorso del tórax. Las

25

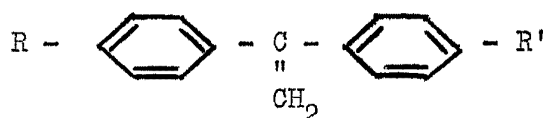
30 larvas tratadas se colocaron en platos Petri de material

308830

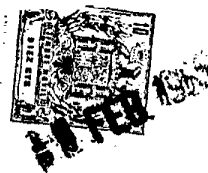


plástico, con papel filtrante húmedo (9 cm) y un exceso de alimento (hojas de habas) de modo que podían alimentarse a voluntad durante el período de postratamiento. Las larvas se mantuvieron en el laboratorio durante 48 ho  
 5 ras, y al término de este tiempo se efectuaron observaciones de la mortalidad. Todas las larvas capaces de cualquier movimiento se consideraron como vivas. Estas larvas pertenecían a una cepa conocida como "Cepa de Texas", y fueron proporcionadas por el Departamento de Entomología  
 10 de la Universidad del Estado de Luisiana, Baton Rouge, Luisiana, Estados Unidos de América.

Los 1-(4-halofenil)-1-(4'-halofenil)-2,2-diclorociclopropanos utilizados de acuerdo con la invención pueden ser preparados mediante el método que comprende  
 15 hacer reaccionar un 1,1-di-(p-halofenil)-etileno de la fórmula estructural:



20 en que R y R' son como ya definidos más arriba, en un medio que genera diclorocarbeno o que contiene un agente de transferencia de diclorometileno. Así, el 1,1-di-(p-sustituido fenil)etileno se puede hacer reaccionar con un fenil(trihalometil)mercurio apropiado tal como fenil(triclorometil)mercurio o fenil(bromodiclorometil)mercurio, el  
 25 bromodicloro-compuesto reaccionando más rápida y más fácilmente. Los dos reactivos se pueden mezclar de cualquier manera apropiada en un solvente aprótico, y calentar. Preferentemente se usa benceno como solvente, pero también  
 30 se pueden usar otros solventes tales como clorobenceno,



metoxietano, sulfolano, dimetilformamida, y similares. La temperatura varía según el solvente que, preferentemente, debe hervir a más de 50°C. La reacción se hace continuar hasta su completamiento substancial, lo que por lo común  
5 insume aproximadamente dos horas, pero períodos más largos no son perjudiciales. Como subproducto se obtiene cloruro o bromuro fenilmercúrico, que puede ser separado por filtración. El producto final deseado puede ser aislado con medios convencionales tales como evaporación y fil-  
10 tración. Se obtienen rendimientos de casi un 100%.

Los siguientes ejemplos prácticos no limitativos ilustran la preparación de los compuestos activos especificados mediante el método arriba descripto:

15 Ejemplo 1

3,97 g de triclorometilfenilmercurio se agregaron a 1,77 g de 1,1-di-(p-clorofenil)etileno en 50 ml de benceno, y la solución se reflujo durante 36 horas. El cloruro fenilmercúrico se separó por filtración y el re-  
20 siduo, después de la evaporación del filtrado, se recristalizó en éter de petróleo (40-60°C) y metanol. El rendimiento de 1-(4-clorofenil)-1-(4'-clorofenil)-2,2-dicloro-  
ciclopropano era de 1,66 g (el 96,4% del teórico), punto de fusión 131-132°C. Análisis: encontrado: C, 54,3;  
25 H, 3,2; Cl, 42,5.  $C_{15}H_{10}Cl_4$  requiere: C, 54,2; H, 3,0; Cl, 42,8%.

Ejemplo 2

3,52 g de 1,1-di-p-fluorofeniletileno se reflu-  
30 jaron durante cuatro horas y media con una solución de

3 08830



6,5 g de fenil(triclorometil)mercurio en 70 ml de cloro-  
benceno. El cloruro fenilmercúrico precipitado se separó  
por filtración y el solvente se recuperó. El aceite resi-  
dual se recrystalizó en éter de petróleo, proporcionando  
5 1-(4-fluorofenil)-1-(4'-fluorofenil)-2,2-diclorociclopro-  
pano en forma de prismas, con un punto de fusión de 114°C.  
Análisis: encontrado: C, 60,0; H, 3,6; Cl, 23,3.  $C_{15}H_{10}F_2$   
 $Cl_2$  requiere: C, 60,2; H, 3,3; Cl, 23,8%.

10 Ejemplo 3

3,38 g de 1,1-di-p-bromofeniletieno se trata-  
ron con 4 g de fenil(triclorometil)mercurio mediante el  
método indicado en el ejemplo 2. El producto se recrista-  
lizó en éter de petróleo y finalmente en etanol, propor-  
15 cionando 1-(4-bromofenil)-1-(4'-bromofenil)-2,2-dicloroci-  
clopropano en forma de prismas incoloros, punto de fusión  
136°C. Análisis encontrado: C, 42,8; H, 4,4.  $C_{15}H_{10}Br_2Cl_2$   
requiere: C, 43,5; H, 4,6%.

Los materiales 1,1-di-(p-halofenil)etilénicos  
20 iniciales pueden ser preparados mediante métodos conoci-  
dos, a partir de bromuro de fenilmagnesio p-sustituído y  
acetato etílico; o a partir de yoduro de metilmagnesio y  
benzofenona 4,4'-disustituída, seguido por deshidrata-  
ción; o a partir de acetofenona sustituida, según se in-  
25 dica en "Síntesis Orgánicas", tomos colectivos I, páginas  
221-222, edición de 1932.

Un procedimiento alternativo para la prepara-  
ción de los compuestos activos arriba especificados, ilus-  
trado con respecto a la preparación del 1-(4-clorofenil)  
30 -1-(4'-clorofenil)-2,2-diclorociclopropano, es mediante

3 0 8 8 3 0



la reacción del 1,1-di-(p-clorofenil)etileno con un halo-  
formo y una base, el procedimiento comprendiendo, por ejem-  
plo, la reacción de cloroformo y terbutóxido potásico; pe-  
ro se pueden usar también otras bases tales como litio bu-  
5 tílico, litio metílico, e hidruro sódico, mientras que  
bromodichlorometano puede ser usado en lugar del cloroformo.  
Otros procedimientos alternativos incluyen la reac-  
ción de dicho 1,1-di-(p-clorofenil)etileno con metóxido só-  
dico y cloroacetato etílico; o la reacción con tricloroa-  
10 cetato sódico.

La presente solicitud que corresponde a la pre-  
sentada en Australia, el 24 de Octubre de 1.963, bajo el  
número 36876/63, se acoge a los beneficios del artículo  
51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

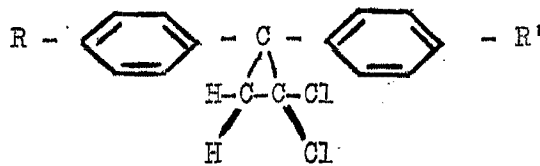
15

N O T A

20 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 si-  
guientes:

25 1.- Mejoras introducidas en la fabricación de  
concentrados insecticidas, caracterizadas por comprender  
un adyuvante insecticida y por lo menos un 1-(4-halofe-  
nil)-1-(4'-halofenil)-2,2-diclorociclopropano de la fór-  
mula estructural:

3 0 8 8 3 0



5 en que R y R' son substituyentes simétricos y asimétricos elegidos de entre cloro, bromo y flúor.

2.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque el adyuvante insecticida es un agente humectante y dispersante.

10 3.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque el adyuvante insecticida es un solvente orgánico conteniendo un agente emulsionante.

4.- Mejoras de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque el 1-(4-halo  
15 fenil)-1-(4'-halofenil)-2,2-diclorociclopropano es 1-(4-clorofenil)-1-(4'-clorofenil)-2,2-diclorociclopropano.

5.- Mejoras de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque el 1-(4-halo  
20 lofenil)-1-(4'-halofenil)-2,2-diclorociclopropano es 1-(4-halofenil)-1-(4'-halofenil)-1-(4'-fluorofenil)-2,2-diclorociclopropano.

6.- Mejoras de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque el 1-(4-halo  
25 lofenil)-1-(4'-halofenil)-2,2-diclorociclopropano es 1-(4-clorofenil)-1-(4'-bromofenil)-2,2-diclorociclopropano.

7.- Mejoras de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque el 1-(4-halo  
30 lofenil)-1-(4'-halofenil)-2,2-diclorociclopropano es 1-(4-fluorofenil)-1-(4'-fluorofenil)-2,2-diclorociclopro-

3 08830



pano.

8.- Mejoras de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque el 1-(4-halofenil)-1-(4'-halofenil)-2,2-diclorociclopropano es  
5 1-(4-bromofenil)-1-(4'-bromofenil)-2,2-diclorociclopropa-  
no.

9.- Mejoras de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque el 1-(4-halofenil)-1-(4'-halofenil)-2,2-diclorociclopropano es  
10 1-(4-fluorofenil)-1-(4'-bromofenil)-2,2-diclorociclopropa-  
no.

10.- Mejoras introducidas en la fabricación de concentrados insecticidas.

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

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

Madrid,

1 FEB 1965

P. A.

Ministerio de Economía  
por Foder.