

29356

21



MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: JANSSEN PHARMACEUTICA N.V.

RESIDENCIA: Turnhoutsebaan 30 -BEERSE - BELGICA

ENUNCIADO: UN METODO DE PREPARACION DE DI-(P-
CLOROFENIL)-CICLOPROPII METANOL.

Prioridad: Patente estadounidensen.º 475.847 del 29-7-65
550.903 del 18-5-66



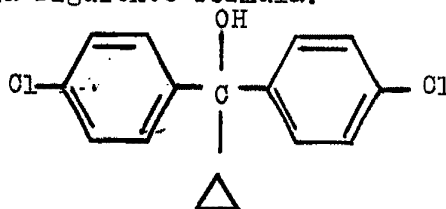
1

Este invento se refiere a la preparación de di-(p-clorofenil)-ciclopropil-metanol y a su utilidad como aracnida y fungicida.

5

Un objeto de este invento es proporcionar un nuevo método de preparación de di-(p-clorofenil)-ciclopropilmetanol. Otro objeto es proporcionar métodos de combatir plagas del grupo de los arácnidos y hongos con di-(p-clorofenil)-ciclopropilmetanol y composiciones del mismo. El di-(p-clorofenil)-ciclopropilmetanol está representado estructuralmente por la siguiente fórmula:

10



15

El di-(p-clorofenil)-ciclopropilmetanol es un producto cristalino blanco, p.f. 63°C aproximadamente, densidad 1,26 y con las siguientes solubilidades a la temperatura ordinaria: 0,27 % en agua (pH 6,7), 6,00 % en heptano, 17,00 % en petróleo y más del 50% en disolventes tales como benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, cumeno, clorobenceno, bromobenceno, tetracloruro de carbono, dicloroetileno, alcohol isopropílico, acetona y metiletacetona. Toxicológicamente, tiene un DL₅₀ en ratas de 1600 mg/kg y de más de 1000 mg/kg en perros.

20

25

Un aspecto de esta invención se refiere a un nuevo procedimiento de preparación de di-(p-clorofenil)-ciclopropilmetanol que es un insecticida comparable al DDT según se ha informado en la bibliografía [Biro et al., Hel. Chim. Acta, 37 2230 (1954)].

30

En la técnica anterior, se ha preparado di-(p-clorofenil)-ciclopropilmetanol por interacción de un éster alquí-



1 lico del ácido ciclopropanocarboxílico con el reactivo de
Grignard bromuro de p-clorofenilmagnesio. Esta reacción de
la técnica anterior, sin embargo, presenta el inconveniente,
5 desde el punto de vista comercial, de que los rendimientos son
algo bajos, alrededor del 25 % del teórico. Además, el pro-
ducto obtenido en esta reacción es difícil de separar de
la mezcla de reacción y purificar. Por consiguiente es un
objeto de este invento proporcionar un procedimiento mejora-
do para la preparación de di-(p-clorofenil)-ciclopropilme-
10 tanol con rendimientos relativamente elevados y fácil de
recuperar. Otros objetos se pondrán en evidencia en la si-
guiente descripción.

Ahora se ha encontrado que el compuesto tema de esta
memoria puede prepararse de una forma especialmente ventajo-
15 sa mediante la interacción de p-clorofenil-ciclopropil-ce-
tona con un haluro de p-clorofenilmagnesio, preferiblemente
el bromuro o cloruro. Pueden emplearse los disolventes ha-
bituales en las reacciones de Grignard que comprenden los
hidrocarburos aromáticos, por ejemplo benceno, tolueno,
20 xileno y similares que contienen una pequeña cantidad de un
éter como el tetrahidrofurano.

Ahora se ha encontrado que el di-(p-clorofenil)-ci-
clopripilmetanol es un agente eficaz para la exterminación
de arácnidos, tales como por ejemplo ácaros y gorgojos y,
25 además, tiene propiedades antifúngicas. El compuesto,
por ejemplo, posee una notable eficacia aracnicida en el
control de arácnidos tales como Tetranychus urticae (Koch),
Panonychus ulmi (Koch), Tarsonemos pallidus (Banks), y si-
30 milares. Es un aracnicida total que mata los huevos, larvas
y adultos. El compuesto es también eficaz como fungicida,



1 por ejemplo contra el *Fusarium culmorum*, *Alternaria tenuis*
y *Botrytis cinerea* como lo demuestran los experimentos in
vitro y el *Phytophthora infestans* como demuestran los
experimentos in vivo.

5 La invención proporciona valiosas composiciones arac-
nicidas y fungicidas que contienen di-(p-clorofenil)-ciclo-
propilmetanol como ingrediente activo en un disolvente o
en un diluyente o vehículo sólido, semisólido o líquido,
no siendo tóxicos el disolvente, diluyente o vehículo para
10 las plantas y animales de sangre caliente.

Las formas de aplicación dependen por completo del
objeto a que se destina. El compuesto puede utilizarse en
disolventes o diluyentes adecuados, en forma de emulsiones,
suspensiones o dispersiones, en vehículos sólidos o semisó-
15 lidos adecuados, en jabones, detergentes o medios dispersan-
tes ordinarios o sintéticos, si se desea en combinación con
otros compuestos con efectos arannicidas, insecticidas, ovi-
cidas, fungicidas y/o bactericidas o en combinación con adi-
tivos inactivos, Los vehículos sólidos que son adecuados para
20 la preparación de composiciones en forma de polvos incluyen
varios agentes distribuidores inertes, porosos y pulverulen-
tos, de naturaleza orgánica o inorgánica, como por ejemplo
fosfato tricálcico, carbonato cálcico, en forma de tiza pre-
parada o piedra caliza molida, caolín, bolo, bentonita,
25 talco, kieselgur y ácido bórico; también son adecuados como
vehículos el corcho en polvo, serrín de madera y otros ma-
teriales pulverulentos finos de origen vegetal.

El compuesto se mezcla con estos vehículos por ejem-
plo moliendolos juntos; alternativamente, el vehículo inser-
30 te puede impregnarse con una solución del componente activo



21

1 en un disolvente muy volátil, eliminando después el disolven-
te por calentamiento o filtración con succión a presión re-
ducida. Añadiendo agentes humectantes y/o dispersantes,
5 pueden también hacerse estas preparaciones pulverulentas
facilmente mojables por el agua, de forma que se obtienen
suspensiones.

Los disolventes inertes empleados para la producción
de preparaciones líquidas de preferencia no deben ser fá-
cilmente inflamables y en lo posible deben ser inodoros y no
10 tóxicos para los animales de sangre caliente o plantas que
se encuentren en los alrededores. Los disolventes adecuados
para este fin son los aceites de elevado punto de ebullición,
por ejemplo de origen vegetal y los disolventes de bajo pun-
to de ebullición con un punto de inflamación de 30°C por lo
15 menos, como por ejemplo isopropanol, naftalenos hidrogenados
y naftalenos alquilados. Un disolvente preferido es el sulfó-
xido de dimetilo.

Naturalmente también es posible emplear mezclas de
disolventes. Si es necesario pueden prepararse soluciones en
20 la forma habitual con ayuda de promotores de la disolución.
Otras formas líquidas que pueden utilizarse son emulsiones
o suspensiones del compuesto en agua o en disolventes inertes
adecuados, o también concentrados para la preparación de ta-
les emulsiones, que pueden ajustarse directamente a la con-
25 centración requerida. Con este fin el compuesto, por ejemplo,
se mezcla con un agente dispersante o emulsionante. También
puede disolverse o dispersarse el compuesto en un disolvente
inerte adecuado, mezclando simultáneamente o a continuación
con un agente dispersante o emulsionante. Las emulsiones o
30 suspensiones listas para usar se obtienen diluyendo este



1 concentrado por ejemplo con agua. Pueden obtenerse soluciones
acuosas estables (emulsoides) con una concentración adecuada
y proporciones de componente activo, emulsionante y
agua.

5 Para cosmética, es posible emplear vehículos semi-
sólidos del tipo de ungüentos cremosos, pastas o ceras, a
los cuales puede incorporarse el compuesto con ayuda de
promotores de la disolución y/o emulsionantes si es neces-
ario. Tales preparaciones semisólidas constituyen usualmente
10 emulsiones. La vaselina y otras bases cremosas son ejemplos
de vehículos semisólidos. Las preparaciones resultantes
se frotan o extienden sobre las zonas de las que se desee
erradicar la infestación por arácnidos o impedir la infección
por hongos.

15 Además, es posible emplear el compuesto de la inven-
ción en forma de aerosoles. Para este fin el compuesto se
disuelve o dispersa, si es necesario con ayuda de disolventes
inertes adecuados como vehículo líquido, en un disolvente
tal como difluor diclorometano, que a la presión atmosférica
20 hierve a una temperatura inferior a la ambiente o en otros
disolventes volátiles. De esta forma se obtienen soluciones
a presión que, cuando se pulverizan, forman aerosoles par-
ticularmente adecuados para el control de los hongos y
arácnidos, por ejemplo en cámaras cerradas, silos de grano
25 y otros almacenes, y para la aplicación a la vegetación
para erradicar una infestación por arácnidos o evitar una
infección por hongos.

30 Son ejemplos de otros aditivos que pueden mezclarse
con las citadas preparaciones los siguientes: sustancias
adhesivas, tal como caseína, sales de ácidos grasos, cola,



21 JUN

1 resinas, grasas y productos de descomposición de protei-
nas; agentes humectantes; promotores de la disolución;
colorantes; sustancias odorantes y agentes de aglomeración
de polvos en el caso de preparaciones pulverulentas.

5 Mediante la elección adecuada de los diversos medios
dispersantes y aditivos, es posible modificar fácilmente
la composición y las propiedades consiguientes de los agentes
para hacerlos adecuados para cualquier fin dado.

10 El compuesto de la invención y las composiciones arac-
nicidas y fungicidas del mismo pueden ser aplicados por los
métodos habituales. Los arácnidos y los hongos o el material
que ha de tratarse o ha de protegerse contra el ataque por
los mismos pueden tratarse con el compuesto y las composi-
15 ciones aracnicidas y fungicidas del mismo por espolvoreo,
aspersión, pulverización, frotamiento, inmersión, untura,
impregnación u otros medios adecuados.

Entre los ejemplos de emulsionantes adecuados para
la producción de soluciones y emulsiones acuosas se encuentran
principalmente los jabones, pero también las grasas sulfona-
20 das, los ésteres de ácidos grasos y los sulfonatos de alco-
holes grasos, los compuestos de amonio cuaternario de peso
molecular relativamente alto y también emulsionantes no ió-
nicos tales como los productos de condensación de alcoholes
grasos con óxido de etileno. No obstante, también es posible
25 producir emulsiones con la consistencia de un ungüento utili-
zando, por ejemplo, ácido esteárico, sales de ácidos grasos
y agua. Para producir ungüentos no grasos se pueden emplear
bases de éteres de celulosa u otras sustancias hinchables de
origen animal, vegetal o sintético y agua, o también sustan-
30 cias inorgánicas como por ejemplo aceite de hidróxido de



21

1 aluminio, en las cuales se incorpora la sustancia eficaz,
si es necesario con ayuda de emulsionantes y/o promotores
de la disolución. Si se desea las preparaciones obtenidas
también pueden ser perfumadas añadiendo sustancias odoran-
5 tes. El talco, el almidón y la lactosa son ejemplos de bue-
nos vehículos en polvo capaces de adherirse.

Cuando el compuesto de esta invención se emplea en
combinación con vehículos adecuados, por ejemplo en solución,
suspensión, en polvo, emulsión y formas similares, se obser-
10 va una gran actividad hasta un grado de dilución muy elevado.
Por ejemplo, se ha encontrado que concentraciones de ingre-
diente activo comprendidas entre 10 y 1000 partes por mi-
llón (ppm) en peso, sobre el peso de la composición emplea-
da, son eficaces para combatir los hongos, ácaros y simila-
15 res. Naturalmente también pueden emplearse concentraciones
mayores si lo autoriza la situación particular encontrada.

Los siguientes ejemplos tienen como objeto ilustrar
la presente invención sin limitar su alcance. A menos que
se indique lo contrario, todas las partes se dan en peso.

20 Ejemplo I a

Se introducen en una vasija de reacción seca 155 par-
tes de γ -butirolactona y se añaden, mientras se agita, 5,4
partes de cloruro de cinc anhidro recién fundido después
de haberlo molido. Una vez completada la adición, se calien-
25 ta la mezcla a una temperatura de 50-55°C. Se separa la
fuente de calor y se introducen en porciones 23⁴ partes de
cloruro de tionilo mientras se enfría a lo largo de un
período de 4 a 5 horas. Una vez completada esta adición,
se calienta la mezcla de reacción a unos 70°C y se agita
30 a esta temperatura durante 24 horas. A continuación se en-

21



1 fría la mezcla a la temperatura ambiente y el producto crudo
se destila dando 210-220 partes de cloruro de 4-clorobuti-
rilo (90 %), p.e. 65-78°C a 12-16 mm de presión.

Ejemplo I b

5 Sobre una mezcla enfriada (5-10°C) de 26,7 partes
de cloruro de aluminio en 800 partes de clorobenceno se
añaden 28,2 partes de cloruro de 4-clorobutirilo y se agita
la mezcla durante 4 horas. A continuación la mezcla de reac-
ción se vierte sobre una mezcla de hielo machacado y ácido
10 clorhídrico. La capa orgánica se separa y se lava dos veces
con agua. El exceso de clorobenceno se destila a vacío,
dando 39 partes de 4-cloro-4'-clorobutirofenona (90 %).
Este producto se usa sin posterior destilación en el siguiente
ejemplo.

Ejemplo I c

15 Sobre una solución de 27 partes de hidróxido po-
tásico en 600 partes de agua se añaden 39 partes de 4-cloro-
4'-clorobutirofenona (reacción exotérmica). Una vez comple-
tada la adición, el conjunto se agita y se calienta a refluo-
20 jo durante 10 horas. Después de enfriar se extrae con benceno.
El extracto se seca sobre sulfato magnésico y se filtra.
El filtrado se evapora y destila dando 29,2 partes de 4-clo-
rofenilciclopropilcetona (90 %), p.e. 136°C a 4 mm de pre-
sión.

Ejemplo I d

25 Se prepara una solución de cloruro de 4-clorofenil-
magnesio, partiendo de 56 partes de magnesio y 338 partes
de p-diclorobenceno en 166 partes de tetrahidrofurano y
1040 partes de xileno. Después de enfriar esta solución a
30 la temperatura ambiente, se añaden gota a gota 271 partes



21

1 de 4-clorofenilciclopropilcetona (reacción exotérmica).
Una vez completada la adición, el conjunto se agita durante
30 minutos. Después la mezcla de reacción se enfría y se
vierte sobre una mezcla formada por unas 800 partes de hielo
5 machacado y 138 partes de ácido acético glacial. Se separa
la capa orgánica, se seca sobre sulfato magnésico, se filtra
sobre hyflo, se lava con xileno y el filtrado transparente
se evapora a vacío. El residuo oleoso se destila dando di-
(p-clorofenil)-ciclopropilmetanol, que hierve a 170°C a 0,1
10 mm de presión. El destilado se vierte sobre un volumen igual
de éter de petróleo y se guarda durante 1 hora a 0°C. El
precipitado sólido se separa por filtración, se lava con
éter de petróleo y se seca, dando 235 partes de di-(p-cloro-
fenil)-ciclopropilmetanol, p.f. 62°C (55 %).

15

Ejemplo II

20

25

30

Este ejemplo demuestra la eficacia fungitiva del
di-(p-clorofenil)-ciclopropilmetanol comparada con la de
los controles y otros fungicidas conocidos. El método consis-
te en mezcla íntimamente el compuesto de la invención a di-
versas concentraciones (partes por millón) con malta-agar
licuada justamente antes de que el agar solidifique. A con-
tinuación se vierten 20 cm³ de las mezclas en placas petri.
Cuando el agar solidifica, se sumerge en una solución de
esperas (concentración 100.000 esporas por cc) de un hongo
particular unos discos circulares de papel de filtro de 1,3
cm de diámetro y se colocan sobre la superficie del agar. Se
mide la eficacia fungicida comparándola con la zona de
crecimiento micelial del hongo alrededor de los discos. Los
resultados tabulados a continuación representan el crecimen-
to registrado después del sexto día de inoculación, adjudi-



21

1 cándose arbitrariamente al control el valor 100 %.

A = di-(p-clorofenil)-ciclopropilmetanol

B = etilen-bis-ditiocarbamato de cinc

C = disulfuro de tetrametiltiuram

5 Zona de crecimiento miceliar (%)

	Fungicida	Concentración (ppm)	Fusarium culmorum	Alternaria tenuis	Botrytis cinerea	
	Control	---	100	100	100	
10	A	1000	0	0	0	
		500	0	0	0	
		100	1	11	7	
		50	12	8	7	
		10	20	45	32	
			5	23	55	25
	B	1000	0	6	0	
		500	0	13	0	
		100	62	46	28	
		50	80	70	50	
10		88	96	75		
		5	92	95	78	
20	A	1000	1	3		
		100	9	5		
		10	16	52		
		1	33	96		
	C	1000	0	0		
		100	5	0		
		10	72	35		
		1	76	90		
	25	A	50	15	28	25
			25	20	33	32
12,5			20	46	44	
6,25			26	55	62	
3,12			22	69	76	
C		50	0	0	0	
		25	0	37	0	
		12,5	29	39	0	
		6,25	32	51	52	
		3,12	72	76	71	
30						



Ejemplo III

1

Este ejemplo demuestra una prueba con una enfermedad de las hojas del tomate realizada en un invernadero y donde se mide el % de control del hongo tizón, *Phytophthora infestans*. De acuerdo con la prueba realizada, las plantas de

5

tomate se pulverizan con una dispersión fungicida a varias concentraciones (ppm) y después de secar la capa pulverizada, las plantas, incluyendo los controles sin tratar, se pulverizan y por consiguiente se infectan artificialmente con el

10

hongo deseado. La infección con *Phytophthora infestans* se lleva a cabo con una suspensión de esporas de la misma (concentración: 10.000 zoosporas por cm^3). A continuación, las plantas de tomate se mantienen durante 24 horas en una atmósfera saturada de vapor a 18-20°C para permitir la germinación de las esporas y la infección de la planta antes de

15

llevarla al invernadero. El área de ataque de los hongos aparece como manchas necróticas sobre las hojas. Después de 4-6 días, la evaluación fungicida se lleva a cabo calculando el porcentaje de hojas afectadas en comparación con el daño

20

hecho a las hojas de las plantas no tratadas. Esta prueba está descrita en la literatura por P. Schicke, "Über eine einfache Versuchsanordnung der Fungicidteste mit *Phytophthora infestans*" (Mont.) de By. Nachrichtenbl. Deutsch. Pflanzenschutzd. (Braunschweig), 7, pág. 120-2 (1955). Los resultados se dan en las tablas siguientes:

25

A = di-(p-clorofenil)-ciclopropilmetanol

B = etilen-bis-ditiocarbamato de cinc

30



	<u>Fungicida</u>	<u>Concentración (ppm)</u>	<u>% de hojas afectadas</u>
1	Control	---	73,1
	A	1000	1,8
		100	9,5
		10	34,8
5	B	1000	1,8
		100	20,9
		10	34,4
<hr/>			
	Control	---	71,1
	A	500	10,8
		250	12,5
10		125	19,8
	B	500	18,1
		250	25,4
		125	56,4

Ejemplo IV

15 Este ejemplo ilustra la eficacia del di-(p-clorofenil)-ciclopropilmetanol en el control de Tetranychus urticae en su edad adulta. Unas plantas de judías con dos hojas se infestan artificialmente con diez de estos adultos por hoja. A continuación se pulverizan las plantas con dispersiones aracnicidas del compuesto de esta invención y de conocidos aracnicidas a diversas concentraciones (ppm) asegurando un buen recubrimiento de todas las hojas. El contaje de la mortalidad se realiza al cabo de unos pocos días.

- 20
- A = di-(p-clorofenil)-ciclopropilmetanol
- 25 D = quinoxalin-2,3-ditiocarbamato de metilo
- E = 1,1-bis-(4-clorofenil)-2,2,2-tricloroetanol



21

	<u>Acaricida</u>	<u>Concentración (ppm)</u>	<u>% de mortalidad al cabo de 2 días</u>
1	Control	---	10
	A	300	100
		150	100
		75	100
5		35	100
	E	300	90
		150	86
		75	61
		35	62

	<u>Acaricida</u>	<u>Concentración (ppm)</u>	<u>% de mortalidad al cabo de 5 días</u>
10	Control	---	0
	A	1000	100
		500	100
		250	100
		125	100
		62,5	100
15	D	1000	72
		500	55
		250	23
		125	0
		62,5	0

Ejemplo V

20 La eficacia larvicida del di-(p-clorofenil)-ciclopropilmetanol se ilustra aquí utilizando el método descrito por G. Dosse; Beitrage zur Biologie, Verbreitung und Bekämpfung der Milbe Brevipalpus Oudemansi Geyskes Z. eng. Ent. 37; 437-446 (1955). Los ácaros (*Tetranychus urticae*) se colocan sobre discos de 18 mm de diámetro recortados con

25 sacabocados de hojas de fresa que se colocan sobre arena húmeda en placas petri. Los ácaros se retiran después de haber puesto huevos durante un período de 2 días. Cuando casi el 70 % de los huevos han producido larvas, éstas se pulverizan con diversas concentraciones (ppm) del compuesto (A). El

30 conteo de la mortalidad se realiza al cabo de 2 días.



	<u>Concentración (ppm)</u>	<u>% de mortalidad</u>
1	Control	4
	A	100
		100
		100
		100

Ejemplo VI

En este ejemplo se demuestra la actividad evicida y larvicida del di-(p-clorofenil)-ciclopropilmetanol. El método utilizado es semejante al descrito en el Ejemplo V. Los ácaros se retiran después de haber puesto huevos durante un período de 2 días. A continuación se realiza el tratamiento acaricida sobre huevos de unos 2, 4 y 8 días de edad, respectivamente, 10 días después de estos tratamientos, se cuenta el número de huevos abiertos y el número de larvas matadas.

A = di-(p-clorofenil)-ciclopropilmetanol

E = 1,1-bis-(4-clorofenil)-2,2,2-tricloroetanol

<u>Acaricida</u>	<u>Concentración (ppm)</u>	<u>% de huevos abiertos</u>		
		<u>Edad de los huevos (días)</u>		
		2	4	8
20	Control	69	-	-
	A	6	7	0
		30	43	6
		25	61	15
	E	12	26	34
		20	49	42
		45	53	67

	<u>Concentración (ppm)</u>	<u>% de larvas matadas</u>		
25	Control	0		
	A	97	93	100
		94	69	100
		67	100	89
	E	95	92	91
		85	74	80
30		79	60	77



1

Ejemplo VII

5

Unas hojas de fresa intensamente infestadas con *Tarsonemus pallidus* (Banks) se sumergen ensuspensiones de di-(p-clorofenil)-ciclopropilmetanol (A) a diversas concentraciones (ppm) y a continuación se conservan enplacas petri. Al cabo de 48 horas se realiza el contaje de la mortalidad. Los porcentajes que se dan a continuación representan la media de diez observaciones para cada concentración.

10

	<u>Concentración (ppm)</u>	<u>% de mortalidad</u>
Control	---	5,9
A	1000	97,8
	500	96,2

15

Ejemplo VIII

Este ejemplo ilustra la eficacia del di-(p-clorofenil)-ciclopropilmetanol en un experimento en el campo utilizando manzanas (variedad James Grieves sobre rizoma IV, 12 años de edad) infestados con ácaros *Panonychus ulmi* (Koch). Antes de pulverizar con el aracnicida se registró la densidad de población por árbol mediante una máquina cepilladora de ácaros. En este experimento se utilizaron árboles intensamente infestados.

20

A = di-(p-clorofenil)-ciclopropilmetanol

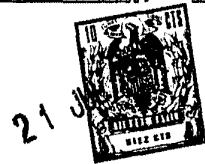
E = 1,1-bis-(4-clorofenil)-2,2,2-tricloroetanol

25

F = 0,0-dietil-5-(4-oxibenzotriazina)-3-metilditiofosfato

G = 0,0-5-etilsulfosietiltiofosfato de dimetilo.

30



	Número por 50 hojas							
	Aracni- cida	Concen- tración %	Antes de pulverizar			3 días después pulverizar		
			Adultos	Larvas	Huevos	Adultos	Larvas	Huevos
1	Sin Tratar	---	32	48	120	40	24	72
5	A	0,05	64	128	128	0	0	40
		0,04	32	80	168	0	0	80
		0,03	24	32	64	0	0	88
		0,02	32	8	160	0	0	72
		0,01	40	32	240	0	16	48
10	E	0,05	88	112	568	0	0	0
		0,04	72	88	160	0	8	48
		0,03	56	40	112	24	8	112
		0,02	56	64	212	28	2	72
		0,01	48	24	192	40	40	96
<u>11 días después de pulverizar</u>								
	Sin tratar	---	560	480	1920	220	1688	2208
	A	0,05	334	240	1800	0	72	168
15	F	0,025	224	288	759	0	8	208
<u>14 días después de pulverizar</u>								
	Sin tratar	---	(no contados)			1128	1960	680
	A	0,025	256	120	728	24	56	248
		0,005	320	360	1688	104	64	112
<u>21 días después de pulverizar</u>								
20	Sin tratar	---	312	392	440	120	80	80
	A	0,03	117	328	552	0	0	0
		0,0275	368	320	360	0	0	0
		0,025	328	374	360	0	0	0
	G	0,03	197	328	536	36	56	40
		0,0275	248	392	408	36	32	16
25		0,025	304	288	208	40	80	24
<u>21 días después de pulverizar</u>								
	Sin tratar	---	32	48	120	96	88	96
	A	0,05	64	128	128	0	0	0
		0,04	32	80	168	0	0	0
30		0,03	24	32	64	0	0	0

21



1		0,02	32	8	160	8	8	24
		0,01	40	32	240	36	40	56
5	E	0,05	88	112	568	0	0	0
		0,04	72	88	160	0	0	0
		0,03	56	40	112	0	0	0
		0,02	56	64	212	16	8	32
		0,01	48	24	192	32	48	16

Ejemplo IX

A. La eficacia acaricida del di-(p-clorofenil)-ciclopropilmetanol (A) para combatir el *Tetranychus urticae* se compara con la del di-(p-clorofenil)-propilcarbinol (H).

10 Unas plantas de judías se infestan artificialmente con diez adultos por hoja y después se pulverizan con dispersiones de (A) y (H) a diversas concentraciones (ppm) asegurando un buen recubrimiento de todas las hojas. El conteje de la mortalidad se realiza 24 horas después del tratamiento.

15		<u>Concentración (ppm)</u>	<u>% de mortalidad</u>
	Control	---	0
20	A	50	100
		25	100
		12,5	100
	H	50	72
		25	68
		12,5	52

25 B. La eficacia ovicida y larvicida se determina como en los Ejemplos 5 y 6. Después de haber puesto huevos durante un período de 2 días, se retiran los ácaros y los huevos y larvas resultantes se tratan con diversas concentraciones de (A) y (H). EL porcentaje de larvas matadas se examina dos días después del tratamiento y el porcentaje de huevos abiertos 7 días después del tratamiento. A las concentraciones utilizadas, (H) carece prácticamente de eficacia ovicida o larvicida.

30

	<u>Concentración (ppm)</u>	<u>% de huevos abiertos</u>	
1	Control	---	98
	A	50	0
		25	13 ²
		12,5	30
	H	50	90
		25	95
		12,5	84
5	<hr/>		
		<u>% de larvas matadas</u>	
	A	50	100
		25	100
		12,5	93
	H	50	5
		25	3
		12,5	6
10	<hr/>		



Ejemplo X

Las composiciones de la invención se emplean en la forma habitualmente utilizada para el control de arácnidos y hongos, por ejemplo como suspensiones, polvos para espolvoreo, soluciones y similares, en vehículos inertes. Los siguientes ejemplos ilustran más ampliamente la invención, dándose todas las partes en peso a menos que se indique lo contrario:

(1) SUSPENSION:

- 1 kg ... di-(p-clorofenil)-ciclopropilmetanol
- 2 l. ... xileno técnico
- 350 ml ... Atlox 4855 (agente superficialmente activo marca registrada de Atlas Powder Company Wilmington, Del.)
- agua ... se diluye hasta la concentración deseada de ingrediente activo.

El di-(p-clorofenil)-ciclopropilmetanol forma una suspensión acuosa estable cuando se disuelve en el xileno y se emulsiona por medio del agente superficialmente activo.

30



1987

1 (2) POLVOS PARA ESPOLVOREO: Se meulen 20 partes de
di-(p-clorofenil)-ciclopropilmetanol con 360 partes de talco
en un molino de bolas, se añaden después 8 partes de oleína y
se continua moliendo y finalmente se mezcla el conjunto con -
5 4 partes de cal apagada. El polvo que se forma puede atomizar
se satisfactoriamente y tiene buen poder de adherencia. Puede
utilizarse para espolvorear habitaciones y objetos infectados
con ácaros, gorgojos, hongos y similares o para la protección
de plantas. Se consigue una distribución aun mejor de la sus-
10 tancia activa sobre el vehículo si éste se impregna con una
solución de la sustancia activa, por ejemplo en acetona o -
isopropanol, y a continuación se evapora el disolvente.

(3) POLVO PARA ESPOLVOREO: Se trituran íntimamente
15 80 partes de di-(p-clorofenil)-ciclopropilmetanol con 20 partes
de talco. Este concentrado puede ser utilizado directamente
como polvo de espolvoreo para el ataque de ácaros y hongos
pero también puede ser diluido mas hasta cualquier concentra-
ción deseada.

(4) SOLUCION: Se disuelven 5 partes de di-(p-cloro
20 fenil)-ciclopropilmetanol en 95 partes de naftaleno alquilado
y se utiliza como atomizado doméstico para el tratamiento de
paredes y suelos, por ejemplo para combatir ácaros y gorgojos
o para evitar la infección por hongos.

En resumen la Patente de Invención cuyo registro
25 se solicita recaerá sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Un método de preparación de di-(p-clorofenil)-
ciclopropilmetanol caracterizado por tratar p-clorofenil-ci-
clopil-cetona con haluro de p-clorofenilmagnesio en un -
30 disolvente orgánico adecuado.

15 ABR



1

2. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención cuyo registro se solicita y reivindica: "UN METODO DE PREPARACION DE DI-(P-CLOROFENIL)-CICLOPROPIL METANOL".

5

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva, que consta de veintiuna páginas mecanografiadas.

Madrid, 21 de Julio 1966

BERNARDO UNGRIA
p.p.

10

15

20

25

30