

339385

15



(Como divisional de la Patente Nº 329.356)

**339385**

## MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un<sup>a</sup>

### PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: JANSSEN PHARMACEUTICA N.V.

RESIDENCIA: Turnhoutsebaan 30 - BEERSE - Belgica.

ENUNCIADO: "UN METODO PARA EL CONTROL DE PLAGAS

DE ARACNIDOS U HONGOS"

Prioridad: Patente estadounidense n.º 475.847 del 29-7-65  
550.903 del 18-7-66

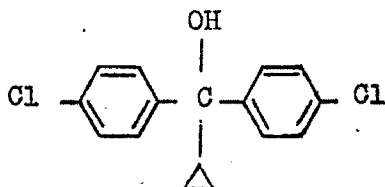
KK/

339385



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

5 Un objeto de este invento es proporcionar un nuevo  
método de preparación de di-(p-clorofenil)-ciclopropilmeta-  
nol. 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-clo-  
rofenil)-ciclopropilmetanol está representado estructural-  
mente por la siguiente fórmula:



10 El di-(p-clorofenil)-ciclopropilmetanol es un pro-  
ducto cristalino blanco, p.f. 63°C aproximadamente, densi-  
dad 1,26 y con las siguientes solubilidades a la temperatura  
15 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, bromoben-  
ceno, tetracloruro de carbono, dicloroetileno, alcohol iso-  
propílico, acetona y metiletilcetona. Toxicológicamente, tie-  
ne un DL<sub>50</sub> en ratas de 1600 mg/kg y de más de 1000 mg/kg en  
20 perros.

25 Un aspecto de esta invención se refiere a un nuevo  
procedimiento de preparación de di-(p-clorofenil)-ciclopro-  
pilmetanol que es un insecticida, comparable al DDT según se  
ha informado en la bibliografía Biro et al., Helv. Chim.  
Acta, 32 2230 (1954).

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

339385



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  
producto 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 -  
15 ventajosa mediante la interacción de p-clorofenil-ciclopropil-  
cetona con un haluro de p-clorofenilmagnesio, preferiblemen-  
te el bromuro o cloruro. Pueden emplearse los disolventes  
habituales 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)-  
ciclopropilmetanol 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), Panony-  
chus ulmi (Koch), Tarsonemos pallidus (Banks), y similares.  
Es un aracnicida total que mata los huevos, larva y adultos.  
30 El compuesto es también eficaz como fungicida, por ejemplo

339385

15



1        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 -  
aracnidas y fungicidas que contienen di-(p-clorofenil)-  
ciclopropilmetanol 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.

              La 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 semi-  
15        sólidos adecuados, en jabones, detergentes o medios disper-  
santes ordinarios o sintéticos, si se desea en combinación  
con otros compuestos con efectos aracnidas, insecticidas,  
ovicidas, fungicidas y/o bactericidas o en combinación con  
aditivos inactivos. Los vehículos sólidos que son adecuados  
20        para la preparación de composiciones en forma de polvos in-  
cluyen varios agentes distribuidores inertes, porosos y pul-  
verulentos, de naturaleza orgánica o inorgánica, como por  
ejemplo fosfato tricálcico, carbonato cálcico, en forma de  
tiza preparada o piedra caliza molida, caolín, bolo, bentoni-  
25        ta, talco, kieselgur y ácido bórico; también son adecuados  
como vehículos el corcho en polvo, serrín de madera y otros  
materiales pulverulentos finos de origen vegetal.

              El compuesto se mezcla con estos vehículos por ejemplo  
moliéndolos juntos; alternativamente, el vehículo inerte -  
30        puede impregnarse con una solución del componente activo en



339385

1 un disolvente muy volátil, eliminando después el disolvente  
por calentamiento o filtración con succión a presión reduci  
da. Añadiendo agentes humectantes y/o dispersantes, pueden  
también hacerse estas preparaciones pulverulentas fácilmen  
5 te mojables por el agua, de forma que se obtienen suspensio  
nes.

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

Naturalmente también es posible emplear mezclas de  
disolventes. Si es necesario pueden prepararse soluciones  
20 en 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 iner  
tes adecuados, o también concentrados para la preparación de  
tales emulsiones, que pueden ajustarse directamente a la -  
25 concentración requerida. Con este fin el compuesto, por ejem  
plo, 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  
30 emulsiones o suspensiones listas para usar se obtienen di-



1967

339385

1 luyendo este concentrado por ejemplo con agua. Pueden obtenerse soluciones acuosas estables (emulsoides) con una concentración adecuadas y preporciones 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 necesario. Tales preparaciones semisólidas constituyen usualmente emulsiones. La vaselina y otras bases cremosas son ejemplos de  
10 vehículos semisólidos. Las preparaciones resultantes se fro-  
tan o extienden sobre las zonas de las que se desea erradicar la infestación por arácnidos o impedir la infección por hongos.

15 Además, es posible emplear el compuesto de la invención 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 hierve a una temperatura inferior a la ambiente o en  
20 otros disolventes volátiles. De esta forma se obtienen soluciones a presión que, cuando se pulverizan, forman aerosoles particularmente adecuados para el control de los hongos y arácnidos, por ejemplo en cámaras cerradas, silos de grano y otros almacenes, y para la aplicación a la vegetación para  
25 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,

339385<sup>5</sup>



1 resinas, grasas y productos de descomposición de proteínas;  
agentes humectantes; promotores de la disolución; coloran-  
tes; sustancias odorantes y agentes de aglomeración de pol-  
vos en el caso de preparaciones pulverulentas.

5 Mediante la elección adecuada de los diversos me-  
dios dispersantes y aditivos, es posible modificar fácilmen-  
te 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  
aracnidas y fungicidas del mismo pueden ser aplicados por  
los métodos habituales. Los arácnidos y los hongos o el ma-  
terial que ha de tratarse o ha de protegerse contra el ata-  
que por los mismos pueden tratarse con el compuesto y las  
composiciones aracnidas y fungicidas del mismo por espol-  
voreo, aspersión, pulverización, frotamiento, inmersión, -  
15 untura, impregnación u otros medios adecuados.

Entre los ejemplos de emulsionantes adecuados para  
la producción de soluciones y emulsiones acuosas se encuen-  
tran principalmente los jabones, pero también las grasas -  
20 sulfonadas, los ésteres de ácidos grasos y los sulfonatos  
de alcoholes grasos, los compuestos de amonio cuaternario de  
peso molecular relativamente alto y también emulsionantes  
no iónicos tales como los productos de condensación de alco-  
holes grasos con óxido de etileno. No obstante, también es  
25 posible producir emulsiones con la consistencia de un unguen-  
to utilizando, por ejemplo, ácido esteárico, sales de áci-  
dos grasos y agua. Para producir unguentos no grasos se pue-  
den emplear bases de éteres de celulosa u otras sustancias  
hinchables de origen animal, vegetal o sintético y agua, o  
30 también sustancias inorgánicas como por ejemplo aceite de  
hidróxido de aluminio, en las cuales se incorpora la sustan

339385



1  
5  
cia 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  
odorantes. El talco, el almidón y la lactosa son ejemplos  
de buenos vehículos en polvo capaces de adherirse.

10  
15  
Cuando el compuesto de esta invención se emplea  
en combinación con vehículos adecuados, por ejemplo en solu  
ción, suspensión, en polvo, emulsión y formas similares, se  
observa una gran actividad hasta un grado de dilución muy  
elevado. Por ejemplo, se ha encontrado que concentraciones  
de ingrediente activo comprendidas entre 10 y 1000 partes  
por millón (ppm) en peso, sobre el peso de la composición  
empleada, son eficaces para combatir los hongos, ácaros y si  
milares. Naturalmente también pueden emplearse concentracio  
nes mayores si lo autoriza la situación particular encontra  
da.

20  
Los siguientes ejemplos tienen como objeto ilus  
trar la presente invención sin limitar su alcance. A menos  
que se indique lo contrario, todas las partes se dan en pe  
so.

Ejemplo I a

25  
30  
Se introducen en una vasija de reacción seca 155  
partes de  $\gamma$ -vutiolactona y se añaden, mientras se agita, 5,  
partes de cloruro de cinc anhidro recién fundido después de  
haberlo molido. Una vez completada la adición, se calienta  
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 a esta temperatu-

339385<sup>15</sup>



1 ra durante 24 horas. A continuación se enfría la mezcla a la temperatura ambiente y el producto crudo se destila dando 210-220 partes de cloruro de 4-clorobutirilo (90%), p.e. 65-78°C a 12-16 mm de presión.

5 Ejemplo I b

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 reacción se vierte sobre una mezcla de hielo machacado y ácido 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.

15 Ejemplo I c

Sobre una solución de 27 partes de hidróxido potásico en 600 partes de agua se añaden 39 partes de 4-cloro-4'-clorobutirofenona (reacción exotérmica). Una vez completa la adición, el conjunto se agita y se calienta a reflujo 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-clorofenilciclopropilcetona (90%), p.e. 136°C a 4 mm de presión.

20 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 la temperatura ambiente, se añaden gota a gota 271 partes de 4-clorofenilciclopropilcetona (reacción exotérmica). Una vez

30



15

339385

1 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 machacado y 138 partes de ácido acético glacial. Se separa la capa  
5 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 mm de presión. El destilado se vierte sobre un volumen igual de  
10 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-clorofenil)-ciclopropilmetanol, p.f. 62°C (55%).

Ejemplo II

15 Este ejemplo demuestra la eficacia fungitiva del di-(p-clorofenil)-ciclopropilmetanol comparada con la de los controles y otros fungicidas conocidos. El método consiste en mezclar íntimamente el compuesto de la invención a diversas concentraciones (partes por millón) con malta-agar licuada  
20 justamente antes de que el agar solidifique. A continuación se vierten 20 cm<sup>3</sup> de las mezclas en placas petri. Cuando el agar solidifica, se sumerge en una solución de esporas (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  
25 eficacia fungicida comparándola con la zona de crecimiento miceliar del hongo alrededor de los discos. Los resultados tabulados a continuación representan el crecimiento registrado después del sexto día de inoculación, adjudicándose  
30 arbitrariamente al control el valor 100%.



# 339385

15

1

A = di-(p-clorofenil)-ciclopropilmetanol

B = etilen-bis-ditiocarbamato de cinc

C = disulfuro de tetrametiltiuram

Zona de crecimiento miceliar (%)

5

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

15

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

20

A	50	15	28	25
	25	20	33	32
	12,5	20	46	44
	6,25	26	55	62
	3,12	22	69	76

25

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

339385<sup>15</sup>



1

Ejemplo III

5

10

15

20

25

30

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

A = di-(p-clorofenil)-ciclopropilmetanol

B = etilen-bis-ditiocarbamato de cinc

339385

15



	<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
		125	19,8
10	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 aracnidas del compuesto de esta invención y de conocidos

20 aracnidas 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.

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

30

339385

15



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

10	Acaricida	Concentración (ppm)	% de mortalidad al cabo de 5 días
	Control	---	0
	A	1000	100
		500	100
		250	100
		125	100
		62,5	100
15	B	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 sacabocados de hojas de fresa que se colocan sobre arena húmeda en

25 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 contaje de

30 la mortalidad se realiza al cabo de 2 días.

339385<sup>15</sup>



1

Concentración (ppm)      % de mortalidad

Control	---	4
A	500	100
	250	100
	125	100
	62,5	100

5

Ejemplo VI

En este ejemplo se demuestra la actividad ovicida y larvicida del di-(p-clorofenil)-ciclopropilmetanol. El método utilizado es semejante al descrito en el Ejemplo V.

10

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.

15

A = di-(p-clorofenil)-ciclopropilmetanol

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

20

Acaricida	Concentración (ppm)	<u>% de huevos abiertos</u>			
		Edad de los huevos (días)	2	4	8
Control	---		69	-	-
A	40		6	7	0
	20		30	43	6
	10		25	61	15
E	40		12	26	34
	20		20	49	42
	10		45	53	67

25

% de larvas matadas

Control	---	0		
A	40	97	93	100
	20	94	69	100
	10	67	100	89
E	40	95	92	91
	20	85	74	80
	10	79	60	77

30



339385

15

1

Ejemplo VII

5

Unas hojas de fresa intensamente infestadas con *Tarsonemus pallidus* (Banks) se sumergen en suspensiones de di-(p-clorofenil)-ciclopropilmetanol (A) a diversas concentraciones (ppm) y a continuación se conservan en placas 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



339385

Número por 50 hojas

1

Aracni- cida	Concen- tración %	Antes de pulverizar			3 días después pulverizar		
		Adultos	Larvas	Huevos	Adultos	Larvas	Huevos
Sin tratar --		32	48	120	40	24	72
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
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

10

11 días después de pulverizar

Sin tratar --		560	480	1920	220	1688	2208
A	0,05	334	240	1800	0	72	168
F	0,025	224	288	759	0	8	208

18

14 días después de pulverizar

Sin tratar --		(no contados)			1128	1960	680
A	0,025	256	120	728	24	56	248
	0,005	320	360	1688	104	64	112

20

21 días después de pulverizar

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
	0,025	304	288	208	40	80	24

25

21 días después de pulverizar

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
	0,03	24	32	64	0	0	0

30



339385

1		0,02	32	8	160	8	8	24
		0,01	40	32	240	36	40	56
	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
5		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 conteo de la mortalidad se realiza 24 horas después del tratamiento.

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

339385



	<u>Concentración (ppm)</u>	<u>% de huevos abiertos</u>
1	Control	---
		98
	A	50
		25
		12,5
		0
		13
		30
5	H	50
		25
		12,5
		90
		95
		84

		<u>% de larvas matadas</u>
	A	50
		25
		12,5
		100
		100
		93
10	H	50
		25
		12,5
		5
		3
		6

Ejemplo X

15 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

20 contrario:

(1) SUSPENSION:

1 kg .... di-(p-clorofenil)-ciclopropilmetanol

2 l. .... xileno técnico

350 ml .... Atlox 4855 (agente superficialmen  
 25 te activo - marca registrada de  
 Atlas Powder Co., Wilmington, Del.)

agua .... se diluye hasta la concentración  
 deseada de ingrediente activo.

30 El di-(p-clorofenil)-ciclopropilmetanol forma una  
 suspensión acuosa estable cuando se disuelve en el xileno y

339385 16 JUN 1952



Núm. 339.385

1 se emulsiona por medio del agente superficialmente activo.  
5 (2) POLVOS PARA ESPOLVOREO: Se muelen 20 partes de di-(p-clorofenil)-ciclopropilmetanol con 360 partes de talco en un molino de bolas, se añaden después 8 partes de clei  
10 na y se continúa moliendo y finalmente se mezcla el conjunto con 4 partes de cal apagada. El polvo que se forma puede atomizarse satisfactoriamente y tiene buen poder de adherencia. Puede utilizarse para espolvorear habitaciones y objetos infestados con ácaros, gorgojos, hongos y similares o para la  
15 protección de plantas. Se consigue una distribución aún mejor de la sustancia 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.

15 (3) POLVO PARA ESPOLVOREO: Se trituran íntimamente 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 más hasta cualquier  
20 concentración deseada.

25 (4) SOLUCION: Se disuelven 5 partes de di-(p-clorofenil)-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 se solicita recaerá sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

30 1. Un procedimiento para la preparación de un pesticida para el control de arácnidos u hongos, que consiste en



339385

1 hacer reaccionar p-clorofenil-ciclopropilcetona con un haluro de p-clorofenilmagnesio, en presencia de disolventes tales como hidrocarburos aromáticos, por ejemplo, benceno, tolueno, xileno y similares, conteniendo una pequeña cantidad

5 de un éter como el tetrahidrofurano y mezclar el producto de la reacción, di-(p-clorofenil)-ciclopropilmetanol, con un vehículo sólido inerte o diluyente o disolvente líquido --- inerte, siendo el disolvente, diluyente o vehículo no tóxico frente a las plantas y a los animales de sangre caliente.

10 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el haluro de p-clorofenilmagnesio es el cloruro.

3. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el haluro de p-clorofenilmagnesio es el bromuro.

15 4. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la proporción de di-(p-clorofenil)-ciclopropilmetanol es por lo menos de 10 partes por millón, calculado sobre el peso total de pesticida.

5. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita.:

20 "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN PESTICIDA PARA EL CONTROL DE ARACNIDOS U HONGOS".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la --- presente memoria, que consta de veintiuna páginas mecanografiadas, y dibujos que se acompañan.

25 Madrid, 15 de abril de 1.967

BERNARDO UNGRIA  
P.P.

30