



Cas K:32

360,312

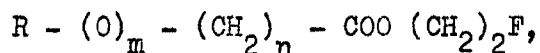
P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR LA SUBSTANCIA ACTIVA DE UNA COMPOSICIÓN PESTICIDA", a favor de la firma italiana MONTECATINI EDISON S.p.A., residente en MILAN (Italia) Foro Buonaparte 31.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

En la solicitud de patente italiana nº 18816/64 (en la actualidad, patente nº 770.175) se describe una clase de compuestos de la fórmula general siguiente:



5. en la que  $\underline{m}$  es 0 ó 1;  $\underline{n}$  es 0 ó 1; y, más precisamente, cuando  $n = 1$ , R es un fenilo (optativamente substituido por un halógeno, de preferencia cloro, por  $OCH_3$  y por  $NO_2$ ), difenilo o naftilo, mientras que cuando  $m = n = 0$ , R es un estirilo, mercaptotólilo o difenilmetilo.
10. Los compuestos citados antes son eficaces contra las plagas de los vegetales y más particularmente son eficaces contra los huevos de verano y de invierno de los ácaros; la eficacia contra este último tipo de huevos es el aspecto especial de su campo de acción como pesticidas.
15. La peticionaria ha descubierto ahora, sorprendentemente,

POOR  
QUALITY

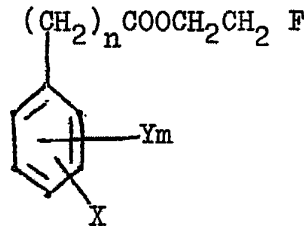


que entre muchos otros ésteres del alcohol fluoroetílico que tienen acción pesticida existen unos cuantos semejantes que, sin embargo, no están comprendidos en la fórmula general citada antes, y que están dotados de características particularmente

5. apropiadas para el uso práctico. Estos compuestos constituyen precisamente el objeto de este invento.

Objeto de este invento son por tanto las composiciones que comprenden como principios activos dichos compuestos, así como el uso de ellas para desinfectar las plantas de sus parásitos.

10. Estos compuestos se engloban dentro de la fórmula general:



15.

donde  $n = 0$  ó  $\geq 1$  y  $m = 0, 1$  ó  $2$ ; cuando  $n = 0$ ,  $m = 0$  ó  $1$ ; cuando  $n = 1$ ,  $m = 0, 1$  ó  $2$ ; cuando  $n > 1$ ,  $m = 0$ ; y

- a) cuando  $n = 0$ ,  $m = 0$ ,  $X$  puede ser alquilo con cadena lineal o ramificada, alcoxilo, hidroxilo, fenilo optativamente substituído, nitro, halo, carboxi-2-fluoro-etilo y acilo;
20. b) cuando  $n = 0$ ,  $m = 1$ ,  $X$  e  $Y$ , iguales o diferentes entre sí, pueden ser alquilo con cadena lineal o ramificada, alcoxilo, hidroxilo, fenilo optativamente substituido, nitro, halo o acilo;



- c) cuando  $n = 1$ ,  $m = 0$ , X puede ser ciclohexilo, fenilo optativamente substituido, bencilo, benzoilo o azofenilo;
- d) cuando  $n = 1$ ,  $m = 1$  ó  $2$ , X e Y, iguales o diferentes entre si, pueden ser nitro o halo;
- 5. e) cuando  $n > 1$ ,  $m = 0$ , X puede ser halo, alcoxilo o fenilo, optativamente substituido.

Otro objeto de este invento es el uso del benzoato de beta-fluoroetilo contra los ácaros y sus huevos de invierno. La peticionaria ha preparado ésteres del alcohol fluoracetílico con estructuras variables, en los que se ha comprobado acción 10. pesticida; pero únicamente los comprendidos en la fórmula general citada antes están provistos imprevisiblemente de características tales que sugieran el poder utilizarlos convenientemente para la desinfestación de los vegetales.

15. Entre los ésteres examinados figuran:

- |   |   |
|---|---|
| - alfa-fenil-alfa-sulfidril-acetato de beta-fluoroetilo | - líquido, punto de ebullición 97-99°C a 0,2 mm de Hg   |
| - di-(beta-fluoroetil)-ftalato                          | - aceite, punto de ebullición 139-141°C a 0,05 mm de Hg |
| 20. -beta-fluoroetil-laurato                            | - aceite, punto de ebullición 97-99°C a 0,01 mm de Hg   |
| - beta-fluoroetil-fenil-succinato                       | - líquido, punto de ebullición 135-137°C a 0,1 mm de Hg |
| 25.   |   |



- alfa-fenilsulfon-alfa-fenil-acetato de betafluoroetilo - XX en EtOH, punto de fusión 119-119,5°C
- 5. - alfa-(p-clorofenilsulfon)-alfa-fenil-acetato de beta-fluoroetilo - XX en EtOH, punto de fusión 102,5-103,5°C
- beta-fluoroetil-mesitoato - aceite, punto de ebullición 81°C-84°C a 0,1 mm de Hg
- beta-fluoroetil-resinato - líquido, punto de ebullición 199-207°C a 0,1 mm de Hg
- 10. - beta-fluoroetil-alfa-fenil-butirato - líquido, punto de ebullición 97-98°C a 0,01 mm de Hg
- beta-fluoroetil-beta-naftoxi-acetato - sólido ceroso, punto de fusión 35-39°C, punto de ebullición 146-148°C a 0,2.
- 15. - beta-fluoroetil-fenoxi-acetato - aceite, punto de ebullición 105-106°C de 0,05 mm de Hg
- beta-fluoroetil-2,4-diclorofenoxi-acetato - XX en ligroina, punto de fusión 43,4-44,5°C
- 20. - beta-fluoroetil-p-acetilaminofenil-acetato - XX en benceno, punto de fusión 73-75°C
- beta-fluoroetil-p-benzoilaminofenil-acetato - XX en acetato de etilo, punto de fusión 154-157°C



- beta-fluoroetil-nicotinato - líquido, punto de ebullición 133-135°C a 15 mm de Hg
- 5. - betafluoroetil-p-metoxifenil-acetato - líquido, punto de ebullición 102-103°C a 0,05 mm de Hg
- beta-fluoroetil-2,4-dinitro-fenil-acetato - XX en MeOH, punto de fusión 57-68°C
- 10. - beta-fluoroetil-p-metoxibenzoato - líquido, punto de ebullición 98-100°C a 0,1 mm de Hg
- beta-fluoroetil-p-nitrobenzoato - XX en EtOH, punto de fusión 59,5-61°C
- 15. - éster beta-fluoroetílico del ácido 2-fenantrilacético - sólido, punto de fusión 50-52°C, punto de ebullición 157-160°C a 0,05 mm de Hg
- éster beta-fluoroetílico de ácido 3-fenantrilacético - aceite, punto de ebullición 177-180°C 0,05 mm de Hg.
- 20. - beta-fluoroetil-fenilmercapto-acetato - líquido, punto de ebullición 103-106°C a 0,1 mm de Hg
- beta-fluoroetil-fenilsulfon-acetato - XX en EtOH, punto de fusión 43-44°C



- p-clorofenilmercapto-acetato de beta-fluoroetilo - líquido viscoso, punto de ebullición 113-115°C a 0,05 mm de Hg
- 5. - p-clorofenilsulfonacetato de beta-fluoroetilo - XX en EtOH, punto de fusión 42-43°C
- beta-naftilmercaptoacetato de beta-fluoroetilo - aceite viscoso, punto de ebullición 152-154°C a 0,05 mm de Hg
- 10. - beta-naftilsulfonacetato de beta-fluoroetilo - XX en EtOH, punto de fusión 75-76°C
- alfa-naftilmercaptoacetato de beta-fluoroetilo - aceite viscoso, punto de ebullición 144-147°C a 0,05 mm de Hg
- 15. - 9-antranilmercaptoacetato de beta-fluoroetilo - XX en ligroina, punto de fusión 55-56°C
- alfa-naftilsulfonacetato de beta-fluoroetilo - aceite viscoso, punto de ebullición 187-193°C a 0,1 mm de Hg
- 20. - p-ciclohexilfenilacetato de beta-fluoroetilo - aceite amarillo, E<sub>0,1</sub> = 135-140°C
- beta-fluoroetil-tetralilacetato - aceite, E<sub>0,15</sub> = 121-123°C
- éster beta-fluoroetílico de ácido alfa-bromofenililacético - sólido bruto, punto de fusión 63-67°C



- beta-fenilbutirato de beta-fluoroetil - punto de fusión 53-54°C y  $E_{0,2} = 167-170^{\circ}C$
- beta-fluoroetil-p-fenilendiacetato - líquido,  $E_{0,05} = 90-92^{\circ}C$
- 5. -beta--fluoroetil-4-etilfenilacetato - líquido,  $E_{0,2} = 96-98^{\circ}C$
- beta-fluoroetil-beta-beta-dimetil-butirato - líquido,  $E_{0,1} = 39-45^{\circ}C$
- beta-fluoroetil-norbonilacetato - líquido,  $E_{0,1} = 80-82^{\circ}C$
- 10. - beta-fluoroetil-p-tolilacetato - líquido,  $E_{0,2} = 92-94^{\circ}C$
- éster beta-fluoroetílico de ácido 3,4-diclorofenilacético - líquido,  $E_{0,2} = 108-112^{\circ}C$
- beta-fluoroetil-p-benzoilfenilacetato - XX, punto de fusión 70-72°C
- 15. - beta-fluoroetil-p-acetilfenilacetato - líquido,  $E_{0,1} = 135-138^{\circ}C$
- beta-fluoroetil-m-acetilfenilacetato - líquido,  $E_{0,1} = 130-135^{\circ}C$
- 20. -beta-fluoroetil-4-fenilbenzoato - XX, punto de fusión 67-68°C
- beta-fluoroetil-2,4-dinitrofenilacetato -  $E_{0,05} = 175-180^{\circ}C$
- beta-fluoroetil-p-(p-nitrofenoxi)-fenilacetato - XX, punto de fusión 76-78°C
- 25. -beta-fluoroetil-6-quinolilacetato - líquido,  $E_{0,2} = 151-153^{\circ}C$



- beta-fluoroetil-p- metilmercaptofenilacetato -XX, punto de fusión 52,5-54°C
- beta-fluoroetil-p-metilsulfonilfenilacetato -XX, punto de fusión 77-79°C
- 5. - éster-beta-fluoroetilico de ácido p-(alfa-clorobencil)-benzoico -líquido,  $E_{0,15}$  = 164-166°C
- beta-fluoroetil-p-fenilmercaptofenilacetato -aceite,  $E_{0,08}$  = 160-163°C
- 10. - beta-fluoroetil-N-ftaloilaminoacetato -XX en MeOH, punto de fusión 113-115°C
- beta-fluoroetil-p-bencilfenilacetato -aceite,  $E_{0,2}$  = 152-154°C
- beta-fluoroetil-p-fenilazofenilacetato -XX, punto de fusión 74-76°C
- 15. - beta-fluoroetil-p-(N-bencilidenamino)-fenilacetato -líquido,  $E_{0,2}$  = 167-169°C
- beta-fluoroetil-beta-4-difenilacrilato -XX en ligroina, punto de fusión 85-87°C
- 20. - beta-fluoroetil-beta-benzoilpropionato - $E_{0,05}$ =125-126°C
- beta-fluoroetil-beta-(4-difenilil)-propanoato -aceite,  $E_{0,1}$  = 150°C
- éster-beta-fluoroetilico de ácido undecénico -líquido,  $E_{0,1}$  = 82-84°C
- 25. - beta-fluoroetil-3-(p-fenilbenzoil)-propanoato -XX en MeOH, punto de fusión 103-105°C



	- beta-fluoroetil-4-(4-difenilil)- -butirato	-sólido, 160-162°C	E <sub>0,1</sub> =
	- beta-fluoroetil-p-xenilglioxilato	-XX en Et <sub>2</sub> O, punto de fusión 75-76°C	
5.	- beta-fluoroetil-p-bromofenilacetato	-líquido, 102-104°C	E <sub>0,1</sub> =
	- beta-fluoroetil-benzoico	-líquido, 61-63°C	E <sub>0,2</sub> =
10.	-beta-fluoroetil-2,4,5-triclorofenil- acetato	-sólido, 110-115°C	E <sub>0,15</sub> =
	- beta-fluoroetil-p-clorofenilacetato	-líquido, 92-96°C	E <sub>0,15</sub> =
	- beta-fluoroetil-p-fluorofenilacetato	-líquido, 89-92°C	E <sub>0,1</sub> =
15.	- beta-fluoroetil-o-nitrobenzoato	-líquido, 117-120°C	E <sub>0,1</sub> =
	- beta-fluoroetil-o-benzoilbenzoato	-bi XX, punto de fusión = 62-63°C	
	- beta-fluoroetil-o-cloro-benzoato	-líquido, 81-84°C	E <sub>0,1</sub> =
20.	- beta-fluoroetil-4-tercibutil-benzoato	-líquido, 95-98°C	E <sub>0,1-0,2</sub> =
	- beta-fluoroetil-3,5-dinitrobenzoato	-bi XX, punto de fusión 80-81°C	
25.	- beta-fluoroetil-salicilato	-líquido, 66-67°C	E <sub>0,1-0,2</sub> =



- beta-fluoroetil-tereftalato - bi XX, punto de fusión 89-90°C
- beta-fluoroetil-p-(p-bromofenil)-fenilacetato - bi XX, punto de fusión 68-70°C
- 5. - beta-fluoroetil-(p-cloro-fenil)-butirato - aceite,  $E_{0,2} = 127-128^{\circ}\text{C}$
- beta-fluoroetil-(p-metoxi-fenil)-butirato - aceite,  $E_{0,2} = 117-119^{\circ}$

Entre los componentes preferidos de este invento cabe señalar el éster beta fluoroetílico de ácido 4-difenilil-carboxílico, el éster beta-fluoroetílico de ácido beta-(4-difenilil)-propiónico, el éster beta-fluoroetílico de ácido p-ciclohexil-fenilacético, el éster beta-fluoroetílico de ácido benzoico, el éster beta-fluoroetílico de ácido metoxibenzoico y el éster beta-fluoroetílico del ácido gamma-(4-difenil)-butírico.

10.

15.

En cuanto concierne al uso práctico, la característica más revelante de estos compuestos, que también están dotados de efecto pesticida, en su eficacia para destruir los huevos de los ácaros aún cuando éstos pertenecen a razas resistentes a los productos que se usan corrientemente.

20.

Para captar plenamente la importancia práctica de los datos que se exponen más adelante, es preciso que al evaluar la acción ovicida (exterminadora de los huevos) de un producto se tenga en cuenta la necesidad de distinguir si el producto es activo contra los huevos de verano o contra los huevos de invierno. En realidad, es bien sabido que algunas especies de ácaros hibernan en estado de huevos. Estos últimos son menos atacables por los agentes pesticidas que los huevos de verano,

25.



sobre todo a causa del mayor obstáculo a la penetración de la substancia pesticida que ofrece el "corion" del huevo de invierno.

La lucha contra los huevos de invierno de los ácaros presenta indudables ventajas. Sin embargo, para lograr buenos

5. resultados contra esta clase de huevos por medio de los productos de uso común (por ejemplo, aceites minerales mezclados con paration), precisa actuar en el momento justo de reanudarse la actividad vegetativa y con la máxima oportunidad. No obstante, esto último está con frecuencia impedido por las condiciones
10. atmosféricas adversas, mientras que, por otra parte, pueden provocarse muchos efectos fitotóxicos en el caso de que el tratamiento se efectue en un estadio vegetativo avanzado de la planta.

- Con toda evidencia, el tratamiento en pleno invierno no causa tales trastornos y además se evita perjudicar a numerosas especies de insectos útiles (insectos voraces y parásitos),
15. al mismo tiempo que se eliminan los riesgos relacionados con la persistencia sobre las plantas de los residuos de las substancias utilizadas para los tratamientos, pues con bastante frecuencia estas substancias muestran una toxicidad bastante fuerte para
  20. los animales de sangre caliente. Por otra parte, desde un punto de vista práctico, la posibilidad de combatir los ácaros durante el invierno, o sea en un período en que los obreros de la hacienda frutícola están menos ocupados, constituye una indudable ventaja. Los tratamientos en pleno invierno pueden efectuarse con
  25. aceites minerales, con aceites reforzados por la mezcla de subs-



tancias activas sintéticas, pero con resultado poco lisonjero a causa de la resistencia particular (ya mencionada) de los huevos hibernantes.

La peticionaria ha descubierto ahora, sorprendentemente,

5. que los compuestos objeto de este invento no solo son eficaces contra los huevos de verano de los ácaros, sino que también son muy activos contra sus huevos de invierno, con tratamientos efectuados en pleno invierno. Por otra parte, resultan asimismo muy eficaces contra los otros estadios vitales de los ácaros y
10. contra los psílicos, insectos estos últimos que inician la puesta de los huevos ya en invierno. Su eficacia alcanza límites tan altos como para asegurar una desinfestación total de los parásitos y al mismo tiempo su acción tiene una persistencia considerable. Esto significa de hecho que tales compuestos despliegan
15. su acción por mucho tiempo después de haber sido rociados sobre las plantas. La mayor persistencia de la acción de un agente pesticida permite reducir el número de tratamientos y hace que la desinfestación sea más segura y más completa. Así pues, nos hallamos aquí con una característica de la máxima importancia
20. desde el punto de vista práctico.

De cuanto antecede se desprende con toda evidencia que el objeto principal de este invento es proporcionar medios particularmente eficaces y útiles para desinfestar las plantas de los huevos de invierno de los ácaros y de algunas especies de insectos, mientras que un objeto secundario es proporcionar medios

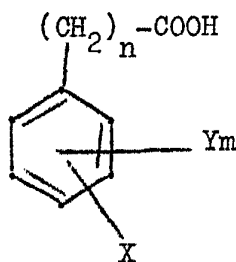
- 25.



que con la acción contra los huevos de invierno combinen también la actividad contra los otros estadios vitales de los ácaros, para constituir un medio de lucha total y completo contra estas plagas.

5. Los compuestos según el invento pueden prepararse con facilidad por esterificación de ácidos del tipo:

10.



15. donde X, Y, n y m tienen el significado que se ha expuesto antes,

con alcohol beta-fluoroalílico, valiéndose de los medios de la práctica anterior. En general, se prefiere utilizar la esterificación en presencia de un catalizador ácido y de un disolvente

20. no miscible con el agua; con este último se forma una mezcla azeotrópica que sirve para mantener en solución los reactivos y permite eliminar el agua por destilación a medida que se forma durante la reacción esterificante.

Algunos de los compuestos pueden prepararse aprovechando

25. la llamada "transesterificación", o sea el tratamiento de un



éster del ácido en cuestión con alcohol beta-fluoroetílico.

La preparación de compuestos y formulaciones que contengan como principios activos las sustancias objeto de este invento no ofrece dificultad ninguna, pues son solubles en muchos  
5. de los disolventes que se usan corrientemente.

Según la finalidad específica a que se destinen, pueden prepararse formulaciones de diferentes tipos: las formulaciones en polvo se preparan mezclando por completo la sustancia activa con cargas inertes y diluentes tales como el caolín, el talcó,  
10. la atapulgita, la sepiolita, la tierra de diatomáceas, los silicatos artificiales, etc.

Mezclando perfectamente la sustancia activa con polvos inertes (véase lo dicho antes) y con una sustancia, o mezcla de sustancias, de acción surfactante (humectante), la cual puede  
15. elegirse, por ejemplo, entre los condensados de óxido de etileno con alquilfenoles o con alcoholes alifáticos superiores, o entre los sulfonatos cálcicos o sódicos de alquilbenceno o naftaleno, se preparan los llamados "polvos humectables", o sea formulaciones que se añaden al agua para obtener suspensiones que se utili-  
20. zan en la desinfección por rociado.

Las formulaciones líquidas emulsionables en agua se preparan añadiendo a una solución de la sustancia activa en un disolvente insoluble en agua una sustancia, o una mezcla de sustancias con un surfactante de acción humectante, que perte-  
25. nezca a las clases que se han reseñado antes.



Añadiendo al agua las formulaciones de este tipo, se obtienen emulsiones listas para el uso. Las formulaciones líquidas a base de aceites minerales combinados con agentes surfactantes emulsionables y codisolventes, que contienen la sustancia objeto de este invento, se utilizan convenientemente, una vez dispersas en agua, para el tratamiento de las plantas infestadas por parásitos.

Las proporciones o coeficientes entre la substancia activa y los demás componentes de las formulaciones pueden variar dentro de amplios límites. Para ilustrar más claramente este invento, se exponen más adelante ejemplos para la preparación, provistos de datos sobre la actividad pesticida, pero debe entenderse que estos ejemplos no deben asumirse en ningún aspecto como limitativos de la esfera de protección del invento.

En lo que sigue, se ilustra la técnica de las pruebas sobre la actividad de la mayoría de los productos.

Al indicar los datos obtenidos se especifican también las posibles variantes introducidas en esta técnica.

Para realizar las pruebas de actividad biológica, se utilizó una formulación preparada disolviendo 20 partes en peso del producto en examen en 75 partes en peso de xileno, añadiendo a la solución 5 partes de una mezcla, en partes iguales, de dodecil-bencensulfonato cálcico y un condensado de óxido de etileno con nonilfenol. Luego se añadió al agua, agitando, la cantidad de formulación necesaria para obtener la concentración



deseada de substancia activa. Las emulsiones resultantes se rociaron sobre las plantas o sobre las partes de las plantas que estaban infestadas por parásitos.

Las pruebas se efectuaron sobre las especies siguientes

5. de ácaros: TETRANYCHUS URTICAE, raza "Sambucus", sensible a los productos fosfo-orgánicos, a los ovidas y a los bis-páracloro-difenilcarbinoles (raza suministrada gentilmente por el Dr. W. Helle, del Laboratorium voor Toegepaste Entomologie van de Universiteit van Amsterdam, Linnaeus Straat 2B); "T 515" (raza
10. suministrada gentilmente por el Dr. W. Helle, de la Universidad de Amsterdam, como se ha indicado antes), que es muy resistente al Tedion, pero no a los compuestos fosfo-orgánicos; "Baardse" (raza suministrada gentilmente por el Dr. W. Helle), que es polirresistente, o sea resistente a las substancias fosfo-orgánicas,
15. al Tedion y un poco al Kelthane; "Panonychus Ulmi", raza resistente a los compuestos (R)-fosfo-orgánicos; "Eotetranychus carpini vitis", en el estadio adulto y en el estadio de los huevos de verano; y sobre algunas especies de insectos.

En el caso del "Panonychus ulmi", las pruebas se efectuaron también sobre los huevos de invierno. Los métodos para determinar la actividad de los pesticidas fueron los siguientes:

La actividad acaricida (ácaros adultos) se estableció por rociadura directa sobre discos de hojas infestadas con 100 ácaros hembras y guardados a 24°C-26°C en cajas de Petri abiertas, sobre

25. algodón humedecido, y registrando la mortalidad al cabo de 24 horas.



La actividad ovicida directa se determinó infestando los discos de hojas con 100 hembras adultas; al cabo de 24 horas se retiraron las hembras, se rociaron los discos portadores de los huevos con la emulsión acuosa que contenía la substancia activa

5. y se guardaron de la manera que se ha descrito anteriormente hasta unos días antes de la eclosión de los huevos de control no tratados.

La actividad ovicida causada por el efecto residual se determinó rociando con la emulsión acuosa de la substancia activa

10. los discos recortados de las hojas. Al cabo de 2 horas, se transfirieron las hembras a estas hojas y se las dejó poner huevos sobre la superficie tratada de las hojas. A las 24 horas, se retiraron las hembras y, después de la eclosión de los huevos puestos sobre los discos no tratados (discos de control), se

15. calculó el porcentaje de huevos sin eclosión.

La determinación de la actividad contra los huevos de invierno se efectuó en condiciones naturales de ambiente, por los métodos siguientes:

Unos manzanos en macetas, puestos en condiciones naturales de ambiente e infestados intensa y uniformemente con huevos de

20. invierno de "Panonychus ulmi" de una raza resistentes al FAC, criada en un laboratorio, se rociaron antes de su despertar vegetativo (Febrero-Marzo). Durante el período de eclosión de los huevos, se tomaron varios muestrarios sucesivos de la nueva

25. vegetación, hasta alcanzar, al final de la eclosión, la defolia-



- ción completa de las plantas, con el fin de contar el número de larvas presentes; de esta manera es posible calcular la reducción porcentual de la infestación sobre las plantas tratadas, en comparación con las plantas de control. Para cada repetición se
5. consideró una sola planta.

- Las pruebas de persistencia de la acción adulticida se efectuaron tratando por rociadura pequeños manzanos en macetas con dispersiones acuosas de los productos en examen. Estas plantas se mantuvieron luego al aire libre, en condiciones naturales de ambiente. A diversos intervalos de tiempo a partir del
10. tratamiento inicial, se tomaron de las hojas pequeños discos, que luego se infestaron en el laboratorio con 100 hembras cada uno. Al cabo de 24 horas se comprobó la mortadalidad de éstas.

#### EJEMPLO 1

15. En un matraz de 500 cc, provisto de agitador, termómetro, y dispositivo Marcusson para la destilación del agua presente en forma de mezcla azeótropa, se depositaron:
- 150 cc de benceno y  
23 g de ácido p-toluensulfónico monohidratado.
20. Luego se sometió la mezcla a reflujo hasta la eliminación completa del agua, se enfrió la mezcla y se le añadieron:
- 11,5 g de beta-fluoroetanol y  
24 g de ácido 4-difenil-carboxílico.



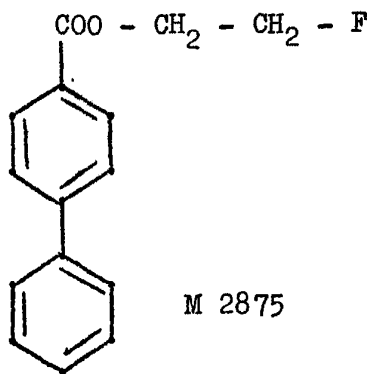
Se sometió la mezcla a reflujo hasta la eliminación del agua. Se eliminó por filtración parte del ácido no esterificado (alrededor de 11 g), se lavó la fase orgánica con solución diluida de hidrato sódico y luego otra vez con agua y por último se la secó sobre  $\text{CaSO}_4$  anhidro y se la evaporó bajo presión reducida. Se obtuvieron como residuo 12 g de sustancia sólida. Una muestra de esta sustancia, purificada por cristalización en éter de petróleo, resultó ser un sólido blanco cristalino, con punto de fusión de 67-68°C, constituido por el éster beta-fluoroetílico del ácido 4-difenil-carboxílico.

Análisis:

F calculado = 7,78 %

F hallado = 7,45%

15.



20.



Actividad biológica:

	<u>Huevos de invierno</u>		<u>Huevos de verano</u>				<u>Adultos</u>			
			<u>directa</u>		<u>residual</u>		<u>directa</u>		<u>residual</u>	
	0.01%	0.1%	0.01%	0.1%	0.01%	0.1%	0.01%	0.1%	0.01%	0.1%
Tetranychus urticae Sambucus			98	100	100	100	61	100	42	100
Tetranychus urticae T 515			100	100	100	100	91	100	18	94
Tetranychus urticae Baardse			100	100	95	100	72	99	11	97
Panonychus ulmi R	98,2	100	95	97	100	100	86	100	76	100
Eotetranychus carpini F. vitis			100	100	-	-	100	100	94	100
Aphis fabae							71	98		
Macrosiphum solani							97	100		
Aspidiotus hederæ							100	100		
			0,00025%		0,0005%					
Pear Psylla larvae			99,4%	100%						



EJEMPLO 2

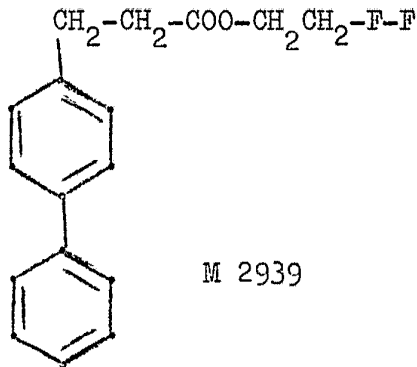
En un matraz de 500 cc, provisto de agitador, termómetro y dispositivo Marcusson para la destilación del agua presente en forma de mezcla azeotropa, se depositaron:

- 5..... 150 cc de benceno y  
11,6 g de ácido p-toluensulfónico monohidratado  
y luego se calentó el conjunto en reflujo hasta la eliminación completa del agua. Se enfrió la masa y se le mezclaron :  
7,7 g de beta-fluoroetanol y  
10. 14 g de ácido beta-(4-difenil)propiónico.

- Se sometió la mezcla a reflujo hasta la eliminación del agua. Luego se lavó la fase orgánica con una solución diluida de hidrato sódico y otra vez con agua y, por último, se la secó sobre  $\text{CaSO}_4$  anhidro y  
15. se la evaporó bajo presión reducida. Se obtuvieron así como residuo 13,5 g de una sustancia oleosa. Esta sustancia, purificada por destilación bajo presión reducida ( $E_{0,1} = 150^{\circ}\text{--}151^{\circ}\text{C}$ ), es un líquido incoloro que se solidifica por complejo al cabo de cierto tiempo y que está constituido por el éster fluoroetílico del ácido beta-(4-difenil)propiónico.  
20.

El análisis mostró:

F calculado = 6,98%      F hallado = 6,62%



Actividad biológica :

	<u>Huevos de invierno</u>		<u>Huevos de verano</u>				<u>Adultos</u>			
			<u>directa</u>		<u>residual</u>		<u>directa</u>		<u>residual</u>	
	0,01%	0,1%	0,01%	0,1%	0,01%	0,1%	0,01%	0,1%	0,01%	0,1%
<i>Tetranychus urticae</i> Sambucus			100	100	98	100	81	100	6	100
<i>Tetranychus urticae</i> T 515			100	100	96	100	48	100	8	71
<i>Tetranychus urticae</i> Beardse			91	100	82	100	31	100	5	50
<i>Panonychus ulmi</i> R	89,5	100	92	100	100	100	100	100	81	100
<i>Eotetranychus carpini</i> F. vitis			100	100	-	-	100	100	97	100
<i>Aphis fabae</i>							70	100		
<i>Macrosiphum solani</i>							100	100		
<i>Aspidiotus hederæ</i>							100	100		
			0,00025% 0,0005%							
Pear Psylla larvae			95	98						



EJEMPLO 3

En un matraz de 500 cc, provisto de agitador, termómetro y dispositivo Marcussón para la destilación del agua en forma de mezcla azeótropa, se depositaron:

- 5. 160 cc de benceno
- 11,2 g de ácido p-toluensulfónico
- 19 g de ácido p-(p-bromofenil-fenil)-acético y
- 8,4 de beta-fluoroetanol al 95%

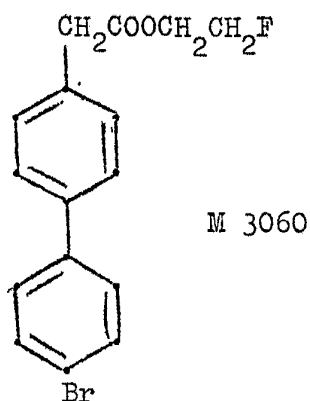
- y luego se calentó el conjunto en reflujo hasta la eliminación completa del agua. A continuación se lavó la mezcla en una solución orgánica, primeramente con agua, luego con una solución de NaOH al 2% y otra vez con agua. Se secó el conjunto sobre  $\text{CaCl}_2$  anhidro, se filtró y se evaporó bajo presión reducida. Quedaron como residuo sólido 22 g de un producto castaño, graso. Una muestra de esta substancia, purificada por cristalización en metanol y recristalizada en el mismo disolvente, resultó ser una substancia cristalina amarilla, con punto de fusión 68-70°C, constituida por el éster beta-fluoroetílico del ácido p-(p-bromofenil)-fenil-acético.
- 10.
  - 15.



Actividad biológica :	Huevos de invierno		Huevos de verano		Adultos	
	0,01%	0,1%	0,01%	0,1%	0,01%	0,1%
5. Tetranychus urticae			100	100	12	85
Panonychus ulmi raza R	89,8	99,9	61	100	33	100

10. El análisis demostró:  
 F calculado = 5,63%      F hallado = 5,55%  
 Br calculado = 23,7%      Br hallado = 23,16%

15.



20. EJEMPLO 4

En un matraz de 500 cc, provisto de agitador, termómetro y dispositivo Marcussón para destilar el agua en forma de mezcla azeótropa, se depositaron:



200 cc de benceno y

25 g de ácido p-toluensulfónico monohidratado

y luego se calentó la mezcla en reflujo hasta la eliminación completa del agua. A continuación se enfrió la mezcla y se le

5. añadieron:

16,7 g de beta-clorooctanol y

32 g de ácido gamma-(4-difenil)-butírico.

Luego se sometió la mezcla a reflujo, para eliminar el agua de reacción, se enfrió el conjunto y se le volvió a añadir

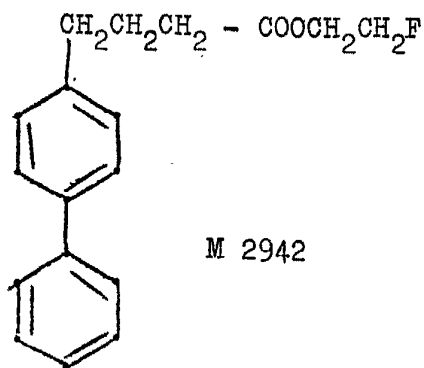
10. agua. Se lavó la fase orgánica con una solución diluida de hidrato sódico, luego se la lavó otra vez con agua y por último se la secó sobre  $\text{CaCl}_2$  anhidro y se la evaporó bajo presión reducida. Se obtuvieron como residuos 35 g de una sustancia semisólida, que, sometida a destilación bajo presión reducida

15. ( $E_{0,1} = 160-162^\circ\text{C}$ ), dio 29 g de una sustancia incolora, de punto de fusión bajo, constituida por el éster beta-fluoroetílico de ácido gamma-(4-difenil)-butírico.

El análisis demostró:

F calculado = 6,64%      F hallado = 6,66%

20.



25.

M 2942



Actividad biológica:

	<u>Huevos de invierno</u>		<u>Huevos de verano</u>				<u>Adultos</u>			
	0,01%	0,1%	<u>directa</u>		<u>residual</u>		<u>directa</u>		<u>residual</u>	
			0,01%	0,1%	0,01%	0,1%	0,01%	0,1%	0,01%	0,1%
Tetranychus urticae Sambucus			100	100	95	100	73	100	9	47
Tetranychus urticae T 515			100	100	100	100	30	100	4	21
Tetranychus urticar Baardse			100	100	99	100	12	95	3	24
Panonychus ulmi R	93,8	98,9	58	88	100	100	100	100	27	100
Eotetranychus carpini F. vitis			100	100	-	-	100	100	88	100
Aphis fabae							70	99		
Macrosiphum solani							99,3	100		
Aspidiotus hederæ							78	100		
			0,00025%		0,0005%					
Pear Psylla larvae			96		99,6					



EJEMPLO 5

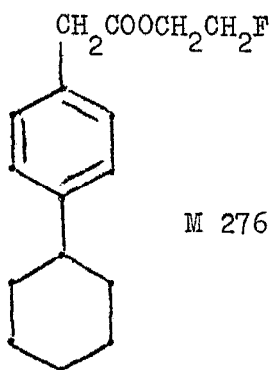
En un matraz de 250 cc, provisto de agitador, termómetro y dispositivo Marcusson para destilar el agua en forma de mezcla azeótropa, se depositaron:

5. 100 cc de benceno y  
25,5 g de ácido p-toluensulfónico monohidratado  
y luego se calentó la mezcla en reflujo hasta la eliminación completa del agua. Se enfrió el conjunto y se le añadieron:  
11,2 g de beta-fluoroetanol y  
10. 29 g de ácido p-ciclohexil-fenilacético.

- A continuación se sometió el conjunto a reflujo, para eliminar el agua de reacción, se enfrió la mezcla y se le volvió a añadir agua. Se lavó la fase orgánica con una solución diluida de bicarbonato sódico y luego con agua, se la secó sobre  $\text{CaSO}_4$  anhidro y, por último, se la evaporó bajo presión reducida. Se obtuvo así un residuo de 35 g de substancia oleosa. Una muestra de esta substancia, sometida a destilación bajo presión reducida ( $E_{0,1-0,2} = 135-140^\circ\text{C}$ ), resultó ser un aceite incoloro, constituido por el éster beta-fluoroetílico del ácido p-ciclo-hexilfenilacético.
20. nilacético.

El análisis mostró:

F calculado = 7,19% F hallado = 6,92%



M 2769

Actividad biológica:

	Huevos de invierno		Huevos de verano				Adultos			
			directa		residual		directa		residual	
	0,01%	0,1%	0,01%	0,1%	0,01%	0,1%	0,01%	0,1%	0,01%	0,1%
Tetranychus urticae Sambucus			100	100	91	100	92	100	11	67
Tetranychus urticae T 15			100	100	85	100	67	100	2	25
Tetranychus urticae Beardse			100	100	59	95	40	100	3	14
Panonychus ulmi R		100	87	100	98	100	76	100	50	100
Eotetranychus carpini F.vitis			100	100	-	-	100	100	85	100
Aphis fabae							79	98		
Macrosiphum solani							92	100		
Aspidiotus lederae							98	100		
			0,00025% 0,0005%							
Pear Psylla larvae			79	99						



### EJEMPLO 6

En un matraz de 500 cc, provisto de agitador, termómetro y dispositivo Marcussón para destilar el agua en forma de mezcla azeótropa, se depositaron:

- 5. 150 cc de benceno,
- 27,6 g de ácido salicílico
- 34,4 g de ácido p-toluensulfónico y
- 17,8 g de beta-fluoroetanol al 95

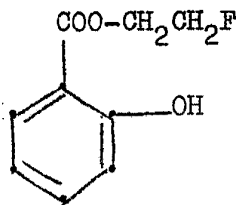
- Se sometió esta mezcla a reflujo hasta la eliminación
- 10. completa del agua de reacción, y luego se enfrió el conjunto y se le volvió a añadir agua. Se eliminó por filtración una parte del ácido no esterificado (alrededor de 15 g), se lavó la fase orgánica con una solución diluida de carbonato sódico y otra vez con agua y por último se la secó sobre  $\text{CaCl}_2$  y se la
  - 15. evaporó bajo presión reducida. Se obtuvieron así como residuo 12 g de una sustancia oleosa. Una muestra de esta sustancia, sometida a destilación bajo presión reducida ( $E_{0,1-0,2} = 66,67^\circ\text{C}$ ), resulta un aceite incoloro, constituido por el éster beta-fluoro-etílico del ácido salicílico.



Actividad biológica:	Huevos de invierno		Huevos de verano		Adultos	
			<u>directa</u>		<u>directa</u>	
	0,01%	0,1%	0,01%	0,1%	0,01%	0,1%
5. Tetranychus urticae			51	100	5	98
Panonychus ulmi raza R	50,8	99,4	100	100	57	100

10. El análisis dio:  
 F calculado = 10,31% F hallado = 10,11%

15.



M 3056

EJEMPLO 7

20. En un matraz de 500 cc, provisto de agitador, termómetro y dispositivo Marcussen para la destilación del agua en forma de mezcla azeótropa, se depositaron:



150 cc de benceno

33,5 g de ácido p-metoxibenzoico

37,9 g de ácido p-toluensulfónico y

27,5 g de beta-fluoroetanol al 99%

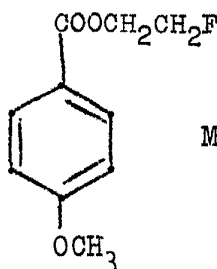
5. y se sometió la mezcla a reflujo hasta la eliminación completa del agua de reacción. Luego se enfrió el conjunto, se le añadió agua y se eliminó por filtración parte del ácido no esterificado (alrededor de 19 g).

- A continuación se lavó la fase orgánica con una solución diluida de carbonato sódico y otra vez con agua, se la secó sobre  $\text{CaCl}_2$  y por último se la evaporó bajo presión reducida. Se obtuvieron como residuo 15 g de una sustancia oleosa. Una muestra de esta sustancia, sometida a destilación bajo presión reducida ( $E_{0,1-0,2} = 98^\circ-100^\circ\text{C}$ ), resulta un aceite incoloro, constituido por el éster beta-fluoroetílico del ácido p-metoxibenzoico.

El análisis dio:

F calculado = 9,58%    F hallado = 9,43%

20.



M 2478



Actividad biológica:	Huevos de invierno		Huevos de verano				Adultos			
			directa		residual		directa		residual	
	0,01%	0,1%	0,01%	0,1%	0,01%	0,1%	0,01%	0,1%	0,01%	0,1%
Tetranychus urticae Sambucus			97	100	4	98	15	100	3	3
Panonychus ulmi R	85	100	100	100	92	100	88	100	12	60

EJEMPLO 8

En un matraz de 500 cc, provisto de agitador, termómetro  
 10. y dispositivo Marcusson para destilar el agua en forma de una  
 mezcla azeótropa, se depositaron:

- benceno 150 cc
- ácido p-nitrobenzoico 36,7 g
- ácido p-toluensulfónico 37,9 g
- 15. beta-fluroetanol al 90% 27,5 g

y se calentó la mezcla en reflujo hasta la eliminación completa  
 del agua de reacción. Luego se enfrió el conjunto, se le añadió  
 agua, se lavó la fase orgánica con una solución diluida de car-  
 bonato sódico y otra vez con agua y por último se la secó sobre  
 25.  $\text{CaCl}_2$  y se la evaporó bajo presión reducida. Se obtuvieron así  
 como resultado 42 g de una sustancia sólida.

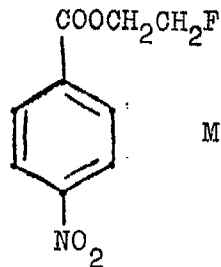
Una muestra de esta sustancia, purificada por cristali-  
 zación, primeramente en ligroina y luego en etanol, resulta una



substancia blanca y cristalina, con punto de fusión de 58,5-59,5°C y constituida por el éster beta-fluoroetílico del ácido p-nitrobenzoico.

Análisis:

5. F calculado = 8,91% F hallado = 8,58%



10.

Actividad biológica:

	<u>Huevos de invierno</u>		<u>Huevos de verano</u>				<u>Adultos</u>			
			<u>directa</u>		<u>residual</u>		<u>directa</u>		<u>residual</u>	
	<u>0,01%</u>	<u>0,1%</u>	<u>0,01%</u>	<u>0,1%</u>	<u>0,01%</u>	<u>0,1%</u>	<u>0,01%</u>	<u>0,1%</u>	<u>0,01%</u>	<u>0,1%</u>
Tetranychus urticae Sambucus			100	100	35	98	17	100	3	35
Penonychus ulmi R	78,8	98,7	100	100	80	100	80	100	18	100

EJEMPLO 9

En un matraz de 500 cc, provisto de agitador, termómetro y dispositivo Marcussón para destilar el agua en forma de mezcla azeótropa, se depositaron:

20.



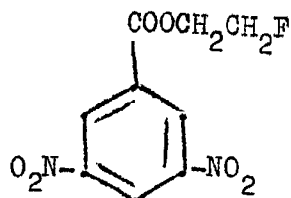
benceno 150 cc  
 ácido 3,5-dinitrobenzoico 42,4 g  
 ácido p-toluensulfónico 34,4 g  
 beta-fluoroetanol al 95% 17,8 g.

5. Luego se calentó toda la mezcla en reflujo hasta la eliminación completa del agua de reacción, se enfrió esta masa y se le añadió agua. A continuación se lavó la fase bencénica con una solución diluida de carbonato sódico y otra vez con agua y por último se/secó sobre <sup>la</sup> CaCl<sub>2</sub> y se la evaporó bajo presión reducida. Se obtuvieron así como residuo 49 g de una substancia sólida. Una muestra de esta substancia, purificada por cristalización en acetato de etilo y en éter de petróleo, resulta ser una substancia blanca/cristalina, con punto de fusión entre 80 y 81°C y constituida por el éster beta-fluoroetílico del ácido 3,5-dinitrobenzoico.
- 10.
- 15.

Actividad biológica:	Huevos de invierno		Huevos de verano		Adultos	
				directa	directa	
	0,01%	0,1%	0,01%	0,1%	0,01%	0,1%
20. Tetranychus urticae			100	100	74	100
Panonychus ulmi raza R	82,0	85,5	100	100	100	100

El análisis mostró:

F calculado = 7,35%      F hallado = 7,25%



M 3050

5. EJEMPLO 10

En un matraz de 500 cc, provisto de agitador, termómetro y dispositivo Marcusson para destilar el agua en forma de mezcla azeótropa, se depositaron:

	benceno	200 cc
10.	ácido p-toluensulfónico	22,6 g
	ácido p-bencilfenil-acético	27,9 g
	beta-fluoroetanol al 95%	12,8 g

- y luego se calentó toda la mezcla en reflujo hasta la eliminación completa del agua de reacción. Se enfrió la mezcla, se le añadió
15. agua, se lavó la fase orgánica con una solución diluida de bicarbonato sódico y otra vez con agua y por último se la secó sobre  $\text{CaSO}_4$  anhidro y se la evaporó a presión reducida. Se obtuvieron así como residuo 34 g de una sustancia oleosa.

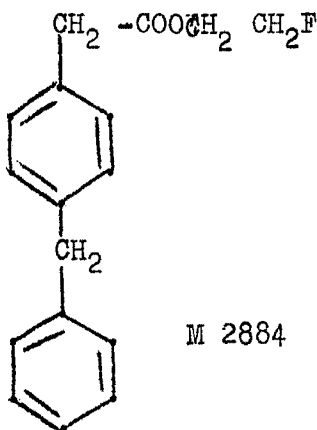
- Esta sustancia se destiló luego bajo presión reducida
20. ( $E_{0,2} = 150-158^\circ\text{C}$ ), con lo que se obtuvieron 25 g de un aceite incoloro, constituido por el éster beta-fluoroetílico del ácido p-bencil-fenilacético.



El análisis mostró:

F calculado = 6,98% F hallado = 6,32%

5.



10.

Actividad biológica:	Huevos de invierno		Huevos de verano		Adultos	
			<u>directa</u>		<u>directa</u>	
	<u>0,01%</u>	<u>0,1%</u>	<u>0,01%</u>	<u>0,1%</u>	<u>0,01%</u>	<u>0,1%</u>
15. Tetranychus urticae Sambucus			97	100	97	100
Panonychus ulmi R	5,4	99,8	89	97	100	100

EJEMPLO 11

20.

En un matraz de 500 cc, provisto de agitador, termómetro y dispositivo Marcussón para la destilación del agua en forma de una mezcla azeótropa, se depositaron:

benceno

150 cc



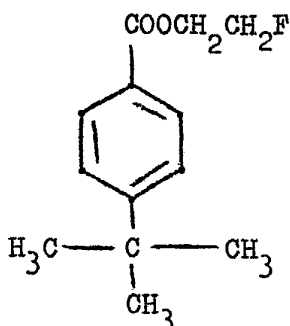
ácido p-tercibutilbenzoico	35,6 g
ácido p-toluensulfónico	34,4 g
beta-fluoroetanol al 95%	17,8 g

- Se calentó esta mezcla en reflujo hasta la eliminación completa del agua de reacción y luego se enfrió el conjunto y se le añadió agua otra vez. A continuación se lavó la fase orgánica con una solución diluida de carbonato sódico y otra vez con agua y por último se la secó sobre  $\text{CaCl}_2$  y se la evaporó bajo presión reducida. Se obtuvieron así como residuo 44 g de una sustancia oleosa, semisólida. Por filtración, se separó luego la parte sólida, constituida por unos 5 g de ácido no esterificado. Una muestra de esta sustancia, sometida a destilación bajo presión reducida ( $E_{c,1-0,2} = 95-98^\circ\text{C}$ ) resulta ser un aceite incoloro, constituida por el éster beta-fluoroetílico del ácido 4-tercibutil-benzoico.

Actividad biológica:	Huevos de invierno		Huevos de verano		Adultos	
				directa	directa	
	0,01%	0,1%	0,01%	0,1%	0,01%	0,1%
20. Tetranychus urticae			100	100	45	100
Panonychus ulmi R	90,3	98,1	100	100	100	100

El análisis demostró:

$$F \text{ calculado} = 8,47\% \quad F \text{ hallado} = 8,20\%$$



M 3053

5.

EJEMPLO 12

En un matraz de 500 cc, provisto de agitador, termómetro y dispositivo Marcusson para destilar el agua en forma de mezcla azeótropa, se depositaron:

- |     |                               |         |
|-----|-------------------------------|---------|
| 10. | benceno                       | 200 cc  |
|     | ácido p-toluensulfónico       | 20,2 g  |
|     | ácido p-fenil-azofenilacético | 30 g    |
|     | beta-fluoroetanol al 95%      | 11,5 g. |

15. Luego se calentó esta mezcla en reflujo hasta la eliminación completa del agua de reacción, se enfrió el conjunto y se separó de la fase bencénica un grumo alquitranado que se había formado durante la reacción. Seguidamente se lavó la solución orgánica con agua, luego con una solución diluida de bicarbonato sódico y por último otra vez con agua, se secó la mezcla sobre CaSO<sub>4</sub> anhidro y se la evaporó bajo presión reducida.
20. Quedaron como residuo 19 g de una substancia sólida.

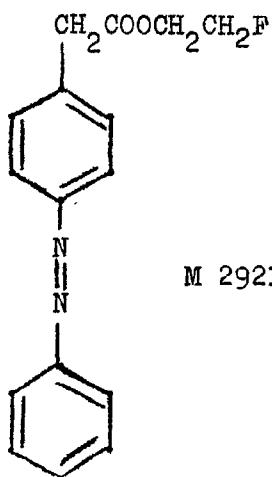


En una muestra de esta sustancia se efectuó una extracción con n-hexano a 60°C. La sustancia cristalina, de color rojo anaranjado, que se obtuvo tenía un punto de fusión de 74-76°C y estaba constituida por el éster beta-fluoroetílico del ácido p-fenilazofenilacético.

El análisis dio:

F calculado = 6,46%    F hallado = 6,37%

10.



15.

Actividad biológica:	Huevos de invierno		Huevos de verano		Adultos	
			<u>directa</u>		<u>directa</u>	
20.	<u>0,01%</u>	<u>0,1%</u>	<u>0,01%</u>	<u>0,1%</u>	<u>0,01%</u>	<u>0,1%</u>
Tetranychus urticae Sambucus			86	92	8	91
Panonychus ulmi R	65,7	97,7	58	93	37	98



EJEMPLO 13

En un matraz de 500 cc, provisto de agitador, termómetro y dispositivo Marcussen para destilar el agua en forma de una mezcla azeótropa, se depositaron:

5.	benceno	100 cc
	ácido p-clorobenzoico	23,5 g
	ácido p-toluensulfónico	25,8 g
	beta-fluoroetanol al 95%	15,1 g

Se calentó la mezcla en reflujo hasta la eliminación completa del agua de reacción, se enfrió el conjunto y se le añadió otra vez agua. Luego se separó por filtración parte del ácido no esterificado (alrededor de 5 g).

Se lavó la fase orgánica con una solución diluida de carbonato sódico, luego otra vez con agua y por último se la secó sobre  $\text{CaCl}_2$  y se la evaporó bajo presión reducida. Se obtuvo así un residuo de 22 g de una sustancia oleosa. Una muestra de esta sustancia oleosa, sometida a destilación bajo presión reducida ( $E_{0,1} = 81^{\circ}\text{--}84^{\circ}\text{C}$ ), resulta ser un aceite incoloro, constituido por el éster beta-fluoroetílico del ácido p-clorobenzoico.



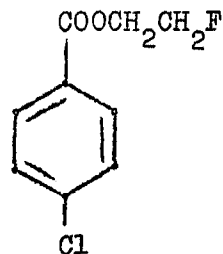
<u>Actividad bio- lógica:</u>	<u>Huevos de in- vierno</u>		<u>Huevos de ve- rano</u>		<u>Adultos</u>	
				directa		directa
	0,01%	0,1%	0,01%	0,1%	0,01%	0,1%
5. Tetranychus urticae			100	100	49	100
Panonychus ulmi R	68,1	99,8	100	100	100	100

El análisis demostró:

10.

F calculado = 9,37%      F hallado = 9,10%

15.



M 3051

EJEMPLO 14

En un matraz de 500 cc, provisto de agitador, termómetro y dispositivo Marcussor para destilar el agua en forma de mezcla

20. azeótropa, se depositaron:

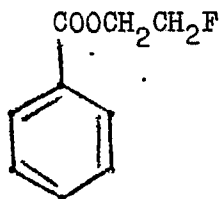
benceno	120 cc
ácido p-toluensulfónico	34,4 g



ácido benzoico 24,4 g  
 beta-fluoroetanol al 95% 17,5 g.

Se calentó toda la mezcla en reflujo hasta la eliminación completa del agua de reacción, se la enfrió luego y se le añadió agua. A continuación se lavó la fase orgánica con una solución diluida de carbonato sódico y otra vez con agua y por último se la secó sobre  $\text{CaCl}_2$  anhidro y se la evaporó bajo presión reducida. Se obtuvieron así como residuo 29,5 g de una sustancia líquida. Sometiendo luego la mezcla a destilación bajo presión reducida. ( $E_{0,2} = 61-63^\circ\text{C}$ ), se obtuvieron 21 g de un líquido incoloro, constituido por el éster beta-fluoroetílico del ácido benzoico.

15.



El análisis mostro:

F calculado = 11,29%      F hallado = 10,99%

20.

Actividad biológica	Huevos de invierno (°)		Huevos de verano		Adultos	
	0,01%	0,1%	directa		directa	
	0,01%	0,1%	0,01%	0,1%	0,01%	0,1%

25.

Tetranychus urticae Sambucus			99	100	3	100
Panonychus ulmi R	100	100	97	100	28	100

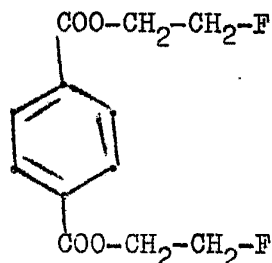


- (9) La prueba de actividad se efectuó según la técnica ya descrita de actuar en el laboratorio sobre ramas desprendidas de un manzano.

EJEMPLO 15

5. Se mezclaron 60 g de éster metílico de ácido tereftálico y 115,2 g de fluoroetanol con 2 g de ácido p-toluensulfónico en un matraz de 500 cc provisto de una columna rectificadora del tipo de llenado, provista de un dispositivo para reflujo y un refrigerador de destilación. Se calentó la mezcla reaccional
10. gradualmente hasta alcanzar el punto de ebullición a la presión ambiente y luego, manteniendo un reflujo adecuado, se fue destilando el metanol a medida que se formaba en el curso de la reacción. La rapidez de reflujo se reguló en relación con la temperatura de la cima de la columna. Una vez separada la fracción metanólica, se destiló bajo presión reducida el exceso de
15. fluorometanol, con lo que se obtuvo un residuo constituido por 75 g de sustancia sólida.

- Una muestra purificada por cristalización en etanol y luego en ligroina resulta ser una sustancia cristalina e incolora, con punto de fusión de 89 a 90°C y constituida por el
20. éster beta-fluoroetílico de ácido tereftálico de la fórmula



5. El análisis mostró:

F calculado = 14,71% F hallado = 14,28%

Actividad biológica:	Huevos de invierno		Huevos de verano		Adultos	
			<u>directa</u>		<u>directa</u>	
	0,01%	0,1%	0,01%	0,1%	0,01%	0,1%
10. Tetranychus urticae			100	100	80	100
Panonychus ulmi R	98,3	99,5	100	100	100	100

EJEMPLO 16

15. Se esterificaron con 8,3 g de fluoroetanol, en presencia de 19 g de ácido p-toluensulfónico, 24 g de ácido 2,4,5-triclorofenilacético en 150 cc de benceno, por eliminación azeotrópica del agua de reacción. Después del enfriamiento, se vertió la mezcla reaccional en agua y la fase orgánica que se separó se lavó con una solución diluida de hidrato sódico y luego con agua. Después de secar sobre  $\text{CaSO}_4$  anhidro, se evaporó el
- 20.



disolvente bajo presión reducida, con lo que se obtuvieron como residuo 19 g de sustancia líquida. Una muestra, purificada por destilación bajo presión reducida ( $E_{0,15} = 110-115^{\circ}C$ ), resulta una sustancia incolora, de punto de fusión bajo, constituida por el éster beta-fluoroetílico del ácido 2,4,5-triclorofenilacético.

5.

El análisis mostró:

F calculado = 6,66%    F hallado = 6,62%

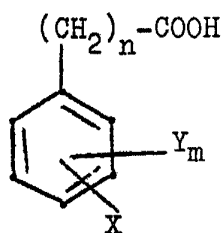
Actividad biológica:	Huevos de invierno		Huevos de verano		Adultos	
			<u>directa</u>		<u>directa</u>	
10.	0,01%	0,1%	0,01%	0,1%	0,01%	0,1%
Tetranychus urticae			100	100	89	100
Panonychus ulmi R	100	100	96	98	100	100



### REIVINDICACIONES

Se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 22760 A/67 del 16 de Noviembre de 1967.

1. Procedimiento para preparar la substancia activa de una composición pesticida, caracterizado porque un compuesto de la fórmula general

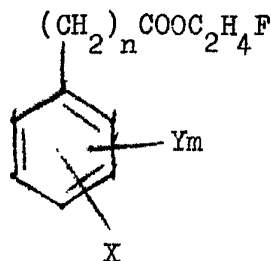


10.

en la que  $n = 0$  o  $\geq 1$  y  $m = 0, 1$  ó  $2$  cuando  $n = 0$ ; X e Y iguales o diferentes uno de otro, pueden ser alquilos con una cadena lineal o ramificada, alcoilos, hidroxilos, fenilos, grupos nitro, halógenos, carboxi-2-fluoroetilo o acilos; cuando  $n = 1$  y  $m = 0$ , X es ciclohexilo o halofenilo; y cuando  $m = 2$ , X e Y son halógeno,

15.

se esterifica con alcohol beta-fluoroetílico, obteniéndose como materia activa un éster fluoroetílico de la fórmula general.

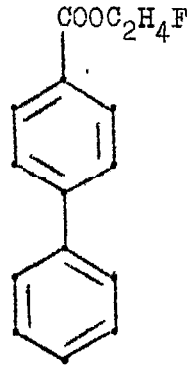


- 5... en la que  $n = 0$  o  $\geq 1$  y  $m = 0, 1$  ó  $2$ ; cuando  $n = 0$ ,  $m = 0$  ó  $1$ ; cuando  $n = 1$ ,  $m = 0, 1$  ó  $2$ ; cuando  $n > 1$ ,  $m = 0$ ; y
- a) cuando  $n = 0$ ,  $m = 0$ , X puede ser alquilo con cadena lineal o ramificada, alcoxilo, hidroxilo, fenilo optativamente sustituido, nitro, halo, carboxi-2-fluoro-etilo y acilo;
10. b) cuando  $n = 0$ ,  $m = 1$ , X e Y, iguales o diferentes entre si, pueden ser alquilo con cadena lineal o ramificada, alcoxilo, hidroxilo, fenilo optativamente sustituido, nitro, halo o acilo;
- c) cuando  $n = 1$ ,  $m = 0$ , X puede ser ciclohexilo, fenilo, optativamente sustituido, bencilo, benzoilo o azofenilo;
15. d) cuando  $n = 1$ ,  $m = 1$  ó  $2$ , X e Y, iguales o diferentes entre si, pueden ser nitro o halo;
- e) cuando  $n > 1$ ,  $m = 0$ , X puede ser halo, alcoxilo o fenilo, optativamente sustituido.
20. solo o en mezcla con otras sustancias de acción pesticida.

2. Procedimiento según se define en la reivindicación 1, caracterizado porque la sustancia activa de la composición pesticida es el éter fluoroetílico de la fórmula:

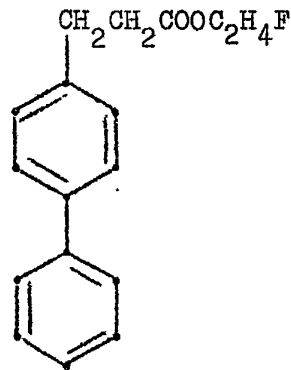


5.



3. Procedimiento según se define en la reivindicación 1, caracterizado porque la sustancia activa de la composición pesticida es el éster fluoroetílico de la fórmula:

10.

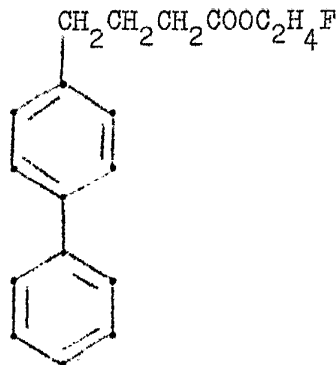


15.

4. Procedimiento según se define en la reivindicación 1, caracterizado porque la sustancia activa de la composición pesticida es el éster fluoroetílico de la fórmula:

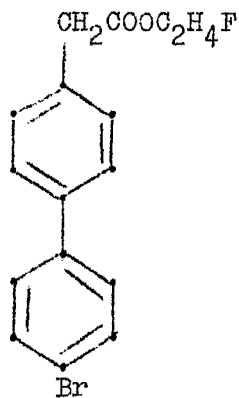


5.



5. Procedimiento según se define en la reivindicación 1, caracterizado porque la sustancia activa de la composición pesticida es el éster fluoroctílico de la fórmula:

10.



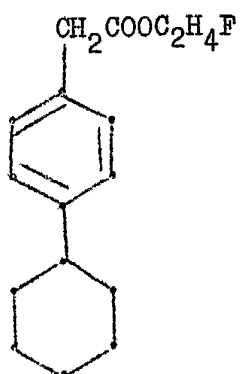
15.

6. Procedimiento según se define en la reivindicación 1, caracterizado porque la sustancia activa de la com-



posición pesticida es el éster fluoroetílico de la fórmula:

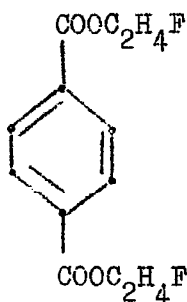
5.



10.

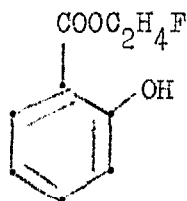
7. Procedimiento según se define en la reivindicación 1, caracterizado porque la sustancia activa de la composición pesticida es el éster fluoroetílico de la fórmula:

15.

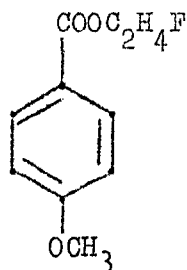


20.

8. Procedimiento según se define en la reivindicación 1, caracterizado porque la sustancia activa de la composición pesticida es el éster fluoroetílico de la fórmula:

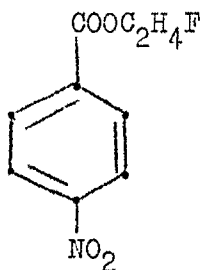


5. 9. Procedimiento según se define en la reivindicación 1, caracterizado porque la sustancia activa de la composición antiparasitaria es el éster fluoroetílico de la fórmula:



10.

10. Procedimiento según se define en la reivindicación 1, caracterizado porque la sustancia activa de la composición antiparasitaria es el éster fluoroetílico de la fórmula:

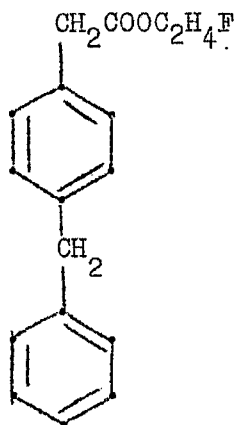


20.



11. Procedimiento según se define en la reivindicación 1, caracterizado porque la sustancia activa de la composición antiparasitaria es el éster fluoroetílico de la fórmula:

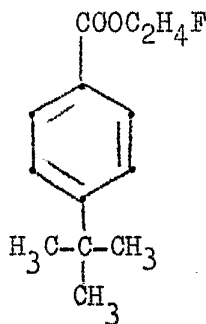
5.



10.

12. Procedimiento según se define en la reivindicación 1, caracterizado porque la sustancia activa de la composición antiparasitaria es el éster fluoroetílico de la fórmula:

15.

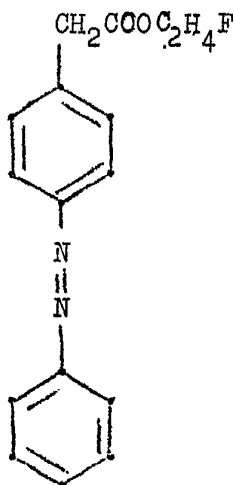


20.



13. Procedimiento según se define en la reivindicación 1, caracterizado porque la sustancia activa de la composición antiparasitaria es el éster fluoroetílico de la fórmula:

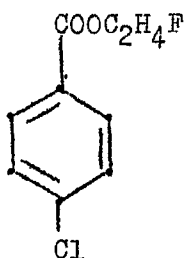
5.



10.

14. Procedimiento según se define en la reivindicación 1, caracterizado porque la sustancia activa de la composición antiparasitaria es el éster fluoroetílico de la fórmula:

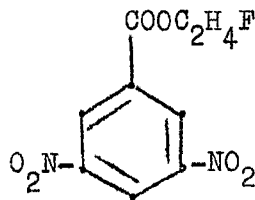
15.





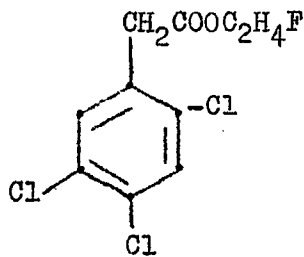
15. Procedimiento según se define en la reivindicación 1, caracterizado porque la sustancia activa de la composición antiparasitaria es el éster fluoroetílico de la fórmula:

5.



16. Procedimiento según se define en la reivindicación 1, caracterizado porque la sustancia activa de la composición 10. pesticida es el éster fluoroetílico de la fórmula:

15.





17. Procedimiento para preparar la substancia activa de una composición pesticida.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 55 hojas foliadas y escritas a máquina  
5. por una sola hoja.

Madrid, a 15 de Noviembre de 1968

p.a.

*[Handwritten signature]*  
D. E. *[illegible]*  
Firmado: JUANZ CARRERO