

P - 44.333

Pos- 20607  
Sumitomo

378007

378007



**Memoria descriptiva**

|                             |
|-----------------------------|
| SECCION TECNICA             |
| GRANFACION                  |
| CLASE <u>C07</u> <u>A01</u> |
| SUBCLASE <u>C</u> <u>M</u>  |

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LTD.

entidad / ~~establecimiento~~ japonesa

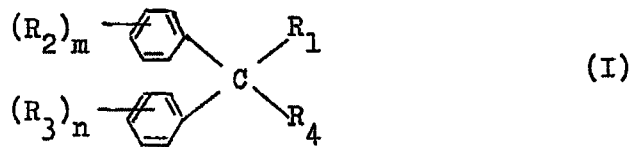
con domicilio en 15, Kitahama-5-chome, Higashi-ku,  
Osaka, Japón.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR DERIVADOS DE  
DIFENILMETANO" (Clase Internacional C07c)




Esta invención se refiere a un método para producir un nuevo derivado de difenilmetano representado por la fórmula (I) siguiente, y a una composición que comprende dicho derivado de difenilmetano como un ingrediente efectivo:

5



10

en la que R<sub>1</sub> es -OR, -COOR ó -CH<sub>2</sub>OR, donde R es propargilo o alilo; R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son hidrógeno, un halógeno, un alcoholo o metilendioxi unido a dos átomos de carbono adyacentes entre sí en el anillo de benceno; cuando R es propargilo R<sub>4</sub> es hidrógeno, un alcoholo, -OR', -COOR', -CH<sub>2</sub>OR' ó , donde R' es propargilo, alilo o un alcoholo y R'' es un alcoholo o un halógeno, cuando R es alilo R<sub>4</sub> es -OR''', -COOR''' ó -CH<sub>2</sub>OR''' donde R''' es alilo o un alcoholo; m y n son un número entero de 1 a 5 y cuando m y/o n son un entero de 2 ó más, los grupos R<sub>2</sub> y/o R<sub>3</sub> pueden ser iguales o diferentes.

15

20

En la presente invención, los términos "alcoholo" y "alcoxi" significan un grupo alcoholo y alcoxi de cadena recta o de cadena ramificada que tienen de 1 a 4 átomos de carbono.

25

Los compuestos de la presente invención muestran solamente una actividad insecticida débil cuando se utilizan solos, no obstante lo cual pueden mejorar notablemente la efectividad de otros insecticidas tales como ciclopropa-  
nocarboxilato y carbamatos, o mezclas de dos o más de estos insecticidas, cuando dichos compuestos se añaden a los mismos en una cantidad de 0,5 a 50 veces el peso de dichos in-

30

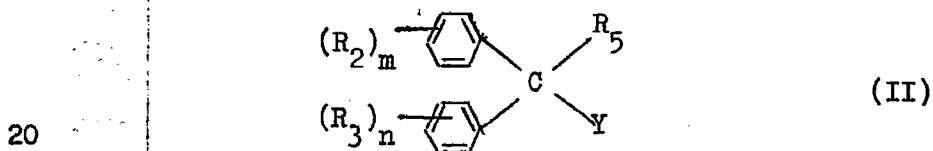
378007



secticidas. Además, los presentes compuestos son relativamente poco costosos y presentan baja toxicidad para los mamíferos, por lo que pueden utilizarse convenientemente también para aumentar la inocuidad de los insecticidas.

5 La cantidad más ventajosa a añadir de los presentes compuestos viene determinada por el propósito de la adición y por la clase de insecticida, puesto que dicha cantidad depende del grado de reforzamiento deseado de la actividad insecticida y del coste relativo del presente compuesto comparado con el del insecticida de que se trate.

10 Los derivados de difenilmetano que tienen la fórmula general (I) son compuestos nuevos que han sido sintetizados por primera vez por los presentes inventores. De acuerdo con la presente invención, estos compuestos se pueden producir fácilmente con altos rendimientos y a bajo coste haciendo reaccionar un compuesto que tiene la fórmula,



donde  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $m$  y  $n$  son como se ha definido arriba,  $R_5$  es hidrógeno, un alcoholo, hidroxilo, carboxilo, hidroximetilo,  $-\text{OR}'$ ,  $-\text{COOR}'$ ,  $-\text{CH}_2\text{OR}'$  ó  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{R}''$ , donde  $R'$  y  $R''$  son como se ha definido arriba, e  $Y$  es hidroxilo, carboxilo, hidroximetilo, un halógeno, un alcoxicarbonilo, un haluro de acilo o un anhídrido de ácido de los mismos, con un compuesto que tiene la fórmula,

30 
$$R_6 \cdot X \quad \text{(III)}$$
 donde  $R_6$  es propargilo, alilo o un alcoholo y  $X$  es un átomo



de halógeno o hidroxilo.

El presente procedimiento para producir el difenilmetano (I) puede ilustrarse en detalle como sigue:

5 La primera realización del procedimiento consiste en obtener el difenilmetano (I) haciendo reaccionar el compuesto que tiene carboxilo como Y ó como Y y R<sub>5</sub> en la fórmula (II), con el alcohol que tiene la fórmula R<sub>6</sub> . OH donde R<sub>6</sub> es como se ha definido arriba.

10 En esta reacción, puede emplearse preferiblemente un agente deshidratante tal como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y ácido p-toluensulfónico, y la reacción se puede llevar a cabo preferiblemente en un disolvente.

15 La segunda realización del procedimiento consiste en obtener el difenilmetano (I) haciendo reaccionar el compuesto que tiene carboxilo como Y ó como Y y R<sub>5</sub> en la fórmula (II), con el haluro que tiene la fórmula R<sub>6</sub> . Hal donde R<sub>6</sub> es como se ha definido arriba y Hal es un halógeno.

20 Esta reacción puede llevarse a cabo preferiblemente en un disolvente inerte en presencia de agentes de condensación básicos tales como bases orgánicas terciarias, hidróxidos o carbonatos de un metal alcalino o un metal alcalino-térreo. En el caso de que se emplee la base orgánica terciaria como agente de condensación, dicha base puede hacerse reaccionar con dicho compuesto (II), o con dicho haluro previamente, pero es preferible hacer reaccionar simultáneamente los tres reactivos.

25 En el caso de que se empleen los hidróxidos o carbonatos como el agente de condensación, es preferible hacer reaccionar dichos hidróxidos o carbonatos con el compuesto (II) previamente.

30



La tercera realización del procedimiento consiste en obtener el difenilmetano (I) haciendo reaccionar el compuesto que tiene un haluro de acilo como Y en la fórmula (II), con el alcohol que tiene la fórmula  $R_6 \cdot OH$  donde  $R_6$  es como se ha definido arriba.

5

Esta reacción puede llevarse a cabo preferiblemente en un disolvente en presencia de un agente eliminador de haluro de hidrógeno tal como una base orgánica terciaria y carbonatos de un metal alcalino o un metal alcalino-térreo a temperatura relativamente baja.

10

La cuarta realización del procedimiento consiste en obtener el difenilmetano (I) haciendo reaccionar anhídridos de ácido del compuesto (II) con el alcohol que tiene la fórmula  $R_6 \cdot OH$  donde  $R_6$  es como se ha definido arriba.

15

Esta reacción puede llevarse a cabo preferiblemente en un disolvente inerte bajo calentamiento.

La quinta realización del procedimiento consiste en obtener el difenilmetano (I) haciendo reaccionar el compuesto que tiene alcoxicarbonilo como Y ó como Y y  $R_5$  en la fórmula (II), con el alcohol que tiene la fórmula  $R_6 \cdot OH$  donde  $R_6$  es como se ha definido arriba.

20

Esta reacción puede llevarse a cabo preferiblemente en presencia de un catalizador de esterificación y en presencia de un alcoholato sódico.

25

La sexta realización del procedimiento consiste en obtener el difenilmetano (I) haciendo reaccionar una sal de un metal alcalino del compuesto que tiene hidroxilo o hidroximetilo como Y ó como Y y  $R_5$  en la fórmula (II), con el haluro que tiene la fórmula  $R_6 \cdot Hal$  donde  $R_6$  y Hal son como se ha definido arriba, o viceversa.

30



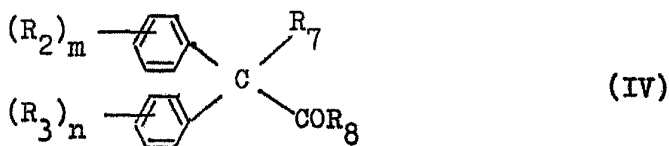
Esta reacción puede llevarse a cabo preferiblemente en un disolvente inerte a la temperatura ambiente o superior.

5 La séptima realización del procedimiento consiste en obtener el difenilmetano (I) haciendo reaccionar el compuesto que tiene hidroxilo o hidroximetilo como Y ó como Y y R<sub>5</sub> en la fórmula (II), con el alcohol que tiene la fórmula R<sub>6</sub> . OH donde R<sub>6</sub> es como se ha definido arriba.

10 Esta reacción puede llevarse a cabo preferiblemente en presencia de un catalizador tal como ácido sulfúrico y ácido p-toluensulfónico.

En los compuestos que tienen la fórmula (II), algunos compuestos que tienen la fórmula siguiente (IV) son compuestos nuevos,

15

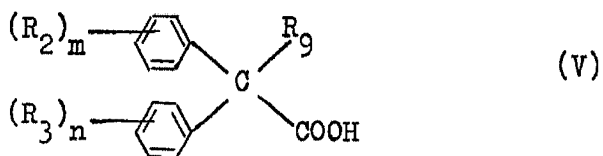


20 donde R<sub>7</sub> es hidroxilo, un halógeno, un alcohiloxi o aliloxi, R<sub>8</sub> es propargiloxi cuando R<sub>7</sub> es hidroxilo o un halógeno, ó R<sub>8</sub> es un halógeno cuando R<sub>7</sub> es un alcohiloxi o aliloxi, y R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, m y n son como se ha definido arriba.

25 Los compuestos que tienen la fórmula (IV) pueden prepararse fácilmente con alto rendimiento de acuerdo con los siguientes procedimientos.

Los compuestos que tienen propargiloxi como R<sub>8</sub> en la fórmula (IV) arriba mencionada pueden prepararse haciendo reaccionar un compuesto que tiene la fórmula (V),

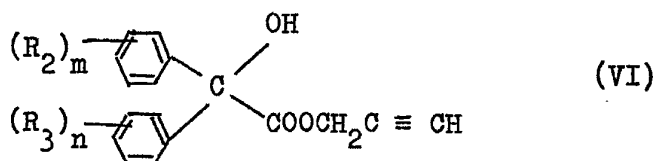
378007



5

donde  $R_9$  es hidroxilo o un halógeno y  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $m$  y  $n$  son como se ha definido arriba, o haluros de ácido del mismo con alcohol propargílico o un haluro de propargilo, si se desea en presencia de un agente de condensación básico o un agente eliminador de haluro de hidrógeno, o haciendo reaccionar un compuesto que tiene la fórmula (VI),

10

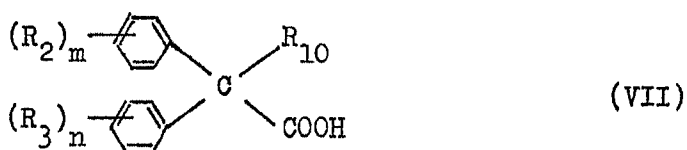


15

donde  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $m$  y  $n$  son como se ha definido arriba, con un agente de halogenación tal como tribromuro de fósforo.

20

Los compuestos que tienen un halógeno como  $R_8$  en la fórmula (IV) arriba mencionada se pueden preparar haciendo reaccionar un compuesto que tiene la fórmula (VII),



25

donde  $R_{10}$  es un alcoholoxi o aliloxi y  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $m$  y  $n$  son como se ha definido arriba, con un agente de halogenación de halogenación de acuerdo con el procedimiento convencional.

30

Los derivados de difenilmetano que tienen la fórmula



mula general (I) son compuestos nuevos. El ensayo biológico ha demostrado que estos nuevos compuestos ejercen una potente acción sinérgica sobre los insecticidas de tipo de éster crisantémico y de tipo carbamato, mucho más intensa que la del butóxido de piperonilo que ha sido un excelente agente sinérgico disponible comercialmente hasta ahora. Una ventaja más de los presentes compuestos sobre el butóxido de piperonilo es la completa ausencia de un olor irritante inherente al último.

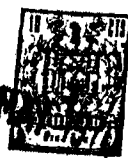
10 Entre los compuestos que tienen la fórmula general (I) antes mencionada, pueden citarse los siguientes como ejemplos de compuestos que son efectivos para el objeto de esta invención:

15 Alcohiloxi, aliloxi y propargiloxi-derivados de difenilpropargiloxi-metano, y sus derivados en los cuales los grupos fenilo llevan al menos un sustituyente seleccionado del grupo constituido por alcoholes, átomos de halógeno y metilendioxo unido a dos átomos de carbono adyacentes entre sí en el anillo de benceno.

20 1-Alcohiloxi, 1-aliloxi y 1-propargiloxi-derivados de 1,1-difenil-2-propargiloxi-etano, y sus derivados en los cuales los grupos fenilo llevan al menos un sustituyente seleccionado del grupo constituido por alcoholes, átomos de halógeno y metilendioxo unido a dos átomos de carbono adyacentes entre sí en el anillo de benceno.

25 3-Alcohiloxi, 3-aliloxi y 3-propargiloxi-derivados de 2,2-difenil-1-propargiloxi-propano, y sus derivados en los cuales los grupos fenilo llevan al menos un sustituyente seleccionado del grupo constituido por alcoholes, átomos de halógeno y metilendioxo unido a dos átomos de carbono

30



no adyacentes entre sí en el anillo de benceno.

5  $\alpha$ -Alcoholoxi,  $\alpha$ -aliloxi y  $\alpha$ -propargiloxi-derivados de difenilacetato de propargilo, y sus derivados en los cuales los grupos fenilo llevan al menos un sustituyente seleccionado del grupo constituido por alcoholos, átomos de halógeno y metilendioxi unido a dos átomos de carbono adyacentes entre sí en el anillo de benceno.

10  $\beta$ -Alcoholoxi,  $\beta$ -aliloxi y  $\beta$ -propargiloxi-derivados del  $\alpha,\alpha$ -difenil-propionato de propargilo, y sus derivados en los que los grupos fenilo llevan al menos un sustituyente seleccionado del grupo constituido por alcoholos, átomos de halógeno y metilendioxi unido a dos átomos de carbono adyacentes entre sí en el anillo de benceno.

15 Dipropargil, propargilalcohol y propargilalil-ésteres del ácido difenilmalónico, y sus derivados en los que los grupos fenilo llevan al menos un sustituyente seleccionado del grupo constituido por alcoholos, átomos de halógeno y metilendioxi unido a dos átomos de carbono adyacentes entre sí en el anillo de benceno.

20 1-Alcoholderivados de 1,1-difenil-1-propargiloximetano y sus derivados en los que los grupos fenilo llevan al menos un sustituyente seleccionado del grupo constituido por alcoholos, átomos de halógeno y metilendioxi unido a dos átomos de carbono adyacentes entre sí en el anillo de benceno.

25  $\alpha$ -Alcoholoxi,  $\alpha$ -aliloxi y  $\alpha$ -propargiloxi-derivados de difenilacetato de alilo, y sus derivados en los que los grupos fenilo llevan al menos un sustituyente seleccionado del grupo constituido por alcoholos, átomos de halógeno y metilendioxi unido a dos átomos de carbono adyacentes

30



entre sí en el anillo de benceno.

5  $\beta$ -Alcoholoxi,  $\beta$ -aliloxi y  $\beta$ -propargiloxi-derivados de  $\alpha,\alpha$ -difenil-propionato de alilo, y sus derivados en los que los grupos fenilo llevan al menos un sustituyente seleccionado del grupo constituido por alcoholes, átomos de halógeno y metilendioxi unido a dos átomos de carbono adyacentes entre sí en el anillo de benceno.

10 2,2-Difenil-1-propargiloxi-etano, y sus 2-alcohol-derivados, y sus derivados en los que los grupos fenilo llevan al menos un sustituyente seleccionado del grupo constituido por alcoholes, átomos de halógeno y metilendioxi unido a dos átomos de carbono adyacentes entre sí en el anillo de benceno.

15 Difenilacetato de propargilo y sus  $\alpha$ -alcohol y  $\alpha$ -fenil-derivados, y sus derivados en los que los grupos fenilo llevan al menos un sustituyente seleccionado del grupo constituido por alcoholes, átomos de halógeno y metilendioxi unido a dos átomos de carbono adyacentes entre sí en el anillo de benceno.

20 Alcoholoxi y aliloxi-derivados de difenil-aliloximetano, y sus derivados en los que los grupos fenilo llevan al menos un sustituyente seleccionado del grupo constituido por alcoholes, átomos de halógeno y metilendioxi unido a dos átomos de carbono adyacentes entre sí en el anillo de benceno.

25 2-Alcoholoxi y 2-aliloxi-derivados de 2,2-difenil-1-aliloxietano, y sus derivados en los que los grupos fenilo llevan al menos un sustituyente seleccionado del grupo constituido por alcoholes, átomos de halógeno y metilendioxi unido a dos átomos de carbono adyacentes entre sí en el

30



anillo de benceno.

3-Alcoholoxi y 3-aliloxi-derivados de 2,2-difenil-  
-1-aliloxipropano, y sus derivados en los cuales los grupos  
fenilo llevan al menos un sustituyente seleccionado del gru  
5 po constituido por alcoholos, átomos de halógeno y metilen  
dioxo unido a dos átomos de carbono adyacentes entre sí en  
el anillo de benceno.

$\alpha$ -Aliloxi y  $\alpha$ -propargiloxi-derivados de difenilace  
tato de alilo, y sus derivados en los cuales los grupos fe  
10 nilo llevan al menos un sustituyente seleccionado del grupo  
constituido por alcoholos, átomos de halógeno y metilendio  
xi unido a dos átomos de carbono adyacentes entre sí en el  
anillo de benceno.

$\beta$ -aliloxi y  $\beta$ -propargiloxi-derivados de  $\alpha,\alpha$ -dife  
15 nilacetato de alcoholo, y sus derivados en los que los gru  
pos fenilo llevan al menos un sustituyente seleccionado del  
grupo constituido por alcoholos, átomos de halógeno y me  
tilendioxi unido a dos átomos de carbono adyacentes entre  
sí en el anillo de benceno.

Alilalcohol y dialil-ésteres del ácido difenilma  
20 lónico, y sus ésteres en los que los grupos fenilo llevan  
al menos un sustituyente seleccionado del grupo constitui  
do por alcoholos, átomos de halógeno y metilendioxi unido  
a dos átomos de carbono adyacentes entre sí en el anillo de  
25 benceno.

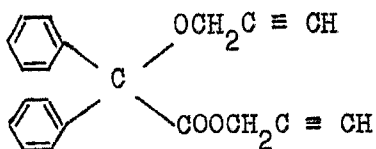
A continuación se dan las estructuras químicas y  
propiedades físicas de los compuestos típicos de la presen  
te invención para ilustrar, pero no para limitar, la inven  
ción.



Núm. del  
compuesto

(1)  $\alpha$ -fenil- $\alpha$ -propargiloxi-fenilacetato  
de propargilo

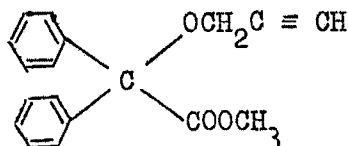
5



$n_D^{21}$  1,5660

(2)  $\alpha$ -fenil- $\alpha$ -propargiloxi-fenilacetato  
de metilo

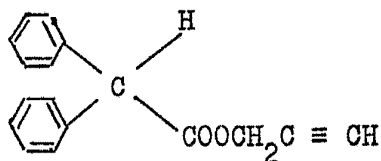
10



p.f. 59°-60°C

(3) Difenilacetato de propargilo

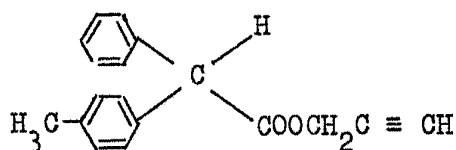
15



$n_D^{24}$  1,5676

(4)  $\alpha$ -p-tolil-fenilacetato de propargilo

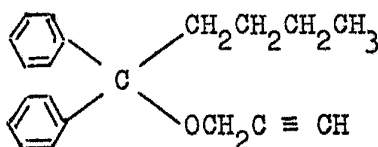
20



$n_D^{21,5}$  1,5641

(5) 1,1-difenil-1-propargiloxi-pentano

30

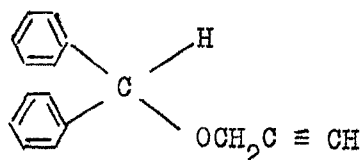


$n_D^{19}$  1,5742



(6) Eter difenilmetil-propargilico

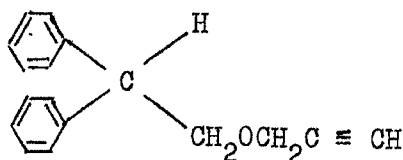
5



$n_D^{25}$  1,5791

(7) 2,2-difenil-1-propargiloxi-etano

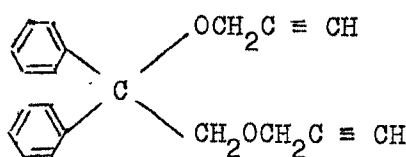
10



$n_D^{25}$  1,5785

(8) 1,1-difenil-1,2-dipropargiloxi-etano

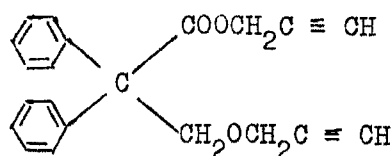
15



p.f.  
48,5°-49,5°C

(9)  $\alpha, \alpha$ -difenil- $\beta$ -propargiloxi-propionato de propargilo

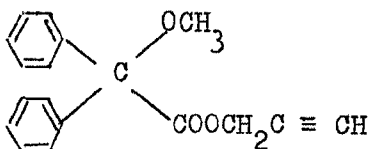
20



$n_D^{21}$  1,5695

(10)  $\alpha$ -fenil- $\alpha$ -metoxi-fenilacetato de propargilo

25



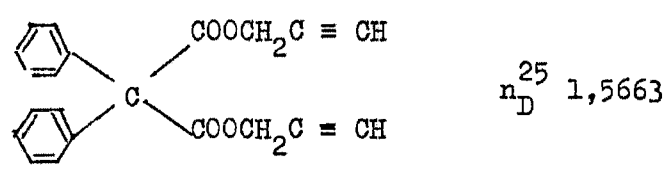
p.f. 56°-59°C

30



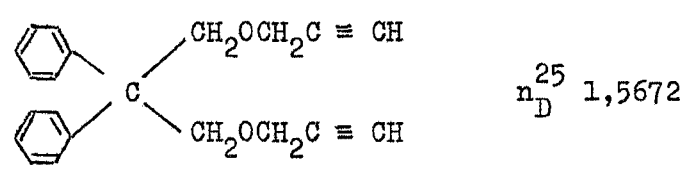
(11) Difenilmalonato de propargilo

5



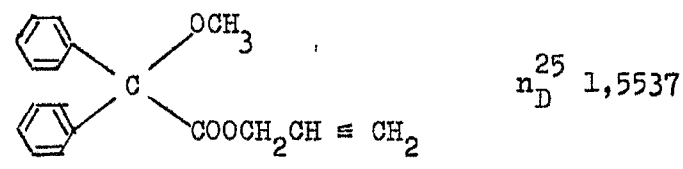
(12) 2,2-difenil-1,3-dipropargiloxi-propano

10



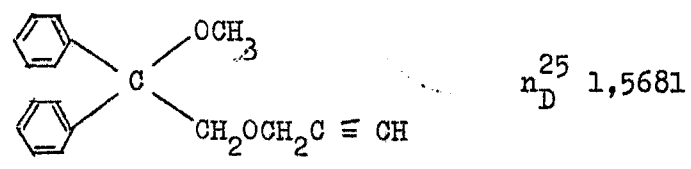
(13)  $\alpha$ -fenil- $\alpha$ -metoxi-fenilacetato de alilo

15



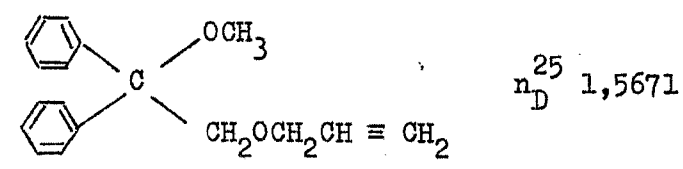
(14) 2,2-difenil-2-metoxi-1-propargiloxi-etano

20



(15) 2,2-difenil-2-metoxi-1-aliloxi-etano

25



30



El método para producir los presentes compuestos se ilustra ulteriormente en los ejemplos siguientes, los cuales, por supuesto, no tienen la finalidad de limitar la presente invención.

5 Ejemplo 1

Una solución de 4,6 g de ácido bencílico en 10 cc de dimetilformamida anhidra se añadió, a la temperatura ambiente y con agitación, a 720 mg de hidruro sódico-parafina (68%) mezclado con 20 cc de dimetilformamida anhidra. Al cabo de una hora, se añadieron a la mezcla 5 g de bromuro de propargilo a 10°C, y seguidamente se calentó la mezcla a 60°C aproximadamente, continuándose la agitación durante una hora más. Después de enfriar, se vertió la mezcla de reacción en 50 cc de agua, y se extrajo tres veces con 50 cc de éter. La solución etérea se secó sobre sulfato magnésico anhidro, y se eliminó el éter por destilación. Se separó la parafina del residuo para dar 4,6 g de éster propargílico del ácido  $\alpha$ -fenil- $\alpha$ -propargiloxi-fenilacético, sustancia aceitosa que tenía un índice de refracción de  $n_D^{21}$  1,566 después de purificarla por cromatografía en columna de alúmina.

Análisis elemental:

|                                  | C%    | H%   |
|----------------------------------|-------|------|
| Calculado para $C_{20}H_{16}O_3$ | 78,95 | 5,26 |
| Encontrado                       | 79,06 | 5,22 |

25 Ejemplo 2

Una solución de 2,7 g de éster propargílico del ácido  $\alpha$ -fenil- $\alpha$ -hidroxifenilacético en 10 cc de dimetilformamida anhidra se añadió a 360 mg de hidruro sódico-parafina (68%) mezclado con 20 cc de dimetilformamida anhidra. La



mezcla resultante se hizo reaccionar con 1,2 g de bromuro de propargilo de una manera similar a la del Ejemplo 1 para dar 1,9 g de éster propargílico del ácido  $\alpha$ -fenil- $\alpha$ -propargil-oxifenilacético, sustancia aceitosa que tenía un índice de refracción de  $n_D^{21}$  1,5663 después de purificarla por cromatografía en columna de alúmina.

Análisis elemental:

|                                  | C%    | H%   |
|----------------------------------|-------|------|
| Calculado para $C_{20}H_{16}O_3$ | 78,95 | 5,26 |
| 10 Encontrado                    | 78,88 | 5,13 |

Ejemplo 3

Se añadieron 2,5 g de bromuro de propargilo a una solución de 5,3 g de ácido  $\alpha$ -fenil- $\alpha$ -propargiloxifenilacético y 2,5 g de trietilamina en 30 cc de dimetilformamida, y la mezcla resultante se calentó a 60°C con agitación durante una hora. Después de enfriar, se vertió la mezcla de reacción sobre agua, efectuando seguidamente una extracción con éter. La solución etérea se secó sobre sulfato magnésico anhidro, y el éter se separó por destilación para dar 6,5 g de éster propargílico del ácido  $\alpha$ -fenil- $\alpha$ -propargiloxifenilacético, sustancia aceitosa que tenía un índice de refracción de  $n_D^{19}$  1,5671 después de purificarla por cromatografía en columna de alúmina.

Análisis elemental:

|                                  | C%    | H%   |
|----------------------------------|-------|------|
| Calculado para $C_{20}H_{16}O_3$ | 78,95 | 5,26 |
| 25 Encontrado                    | 78,97 | 5,20 |

Ejemplo 4

Una solución de 2,4 g de  $\alpha$ -fenil- $\alpha$ -hidroxifenilacetato de metilo en 10 cc de dimetilformamida anhidra se añ



dió a 360 mg de hidruro sódico-parafina (68%) mezclado con 20 cc de dimetilformamida anhidra. La mezcla resultante se hizo reaccionar con 1,5 g de bromuro de propargilo de una manera similar a la del Ejemplo 1 para dar 2,0 g de éster metílico del ácido  $\alpha$ -fenil- $\alpha$ -propargiloxifenilacético, sustancia cristalina que tenía un punto de fusión de 59°-60°C después de recristalizarla a partir de metanol.

Análisis elemental:

|  | C%    | H%   |
|--|-------|------|
| 10      Calculado para $C_{18}H_{16}O_3$ | 77,14 | 5,71 |
| Encontrado                               | 77,31 | 5,65 |

Ejemplo 5

Se añadieron 4,3 g de bromuro de propargilo a una mezcla de 4,5 g de carbonato potásico y 6,4 g de ácido difenilacético en 50 cc de acetona, y la mezcla resultante se calentó a reflujo durante una hora. Los precipitados se separaron de la mezcla de reacción enfriada por filtración, y la acetona se separó del filtrado por destilación. El aceite residual se disolvió en éter y se lavó con agua. La solución etérea se secó sobre sulfato magnésico anhidro, y el éter se separó por destilación para dar 6,9 g de éster propargílico del ácido difenilacético, sustancia aceitosa que tenía un índice de refracción de  $n_D^{24}$  1,5676 después de purificarla por cromatografía en columna de alúmina.

25      Análisis elemental:

|                                  | C%    | H%   |
|----------------------------------|-------|------|
| Calculado para $C_{17}H_{14}O_2$ | 81,60 | 5,60 |
| Encontrado                       | 81,82 | 5,42 |

Ejemplo 6

30      Se añadieron 2,7 g de bromuro de propargilo a una



5 solución de 4,5 g de ácido  $\alpha$ -p-tolilfenilacético y 2,2 g de trietilamina en 30 cc de dimetilformamida. La reacción se llevó a cabo de una manera similar a la del Ejemplo 3 para dar 4,6 g de éster propargílico del ácido  $\alpha$ -p-tolilfenilacético, sustancia aceitosa que tenía un índice de refracción de  $n_D^{21,5}$  1,5641 después de purificarla por cromatografía en columna de alúmina.

Análisis elemental:

|    |                                  | C%    | H%   |
|----|----------------------------------|-------|------|
| 10 | Calculado para $C_{18}H_{16}O_2$ | 81,82 | 6,06 |
|    | Encontrado                       | 82,06 | 6,13 |

Ejemplo 7

15 4,8 g de 1,1-difenil-1-hidroxi-pentano disueltos en 10 cc de dimetilformamida anhidra se añadieron a una mezcla de 720 mg de hidruro sódico-parafina (68%) y 20 cc de dimetilformamida anhidra. La mezcla resultante se hizo reaccionar con 2,7 g de bromuro de propargilo de una manera similar a la del Ejemplo 1 para dar 3,5 g de 1,1-difenil-1-propargiloxi-pentano, sustancia aceitosa que tenía un índice de refracción  $n_D^{19}$  1,5742 después de purificarla por cromatografía en columna de alúmina.

Análisis elemental:

|    |                                | C%    | H%   |
|----|--------------------------------|-------|------|
| 25 | Calculado para $C_{20}H_{22}O$ | 86,33 | 7,91 |
|    | Encontrado                     | 86,46 | 8,03 |

Ejemplo 8

30 Una solución de 2,3 g de difenilmetanol en 10 cc de dimetilformamida anhidra se añadió a una mezcla de 650 mg de hidruro sódico-parafina (50%) y 20 cc de dimetilformamida anhidra. La mezcla resultante se hizo reaccionar con

378007



5 1,5 g de bromuro de propargilo de una manera similar a la del Ejemplo 1 para dar 1,8 g de éter difenilmetil-propargílico, sustancia aceitosa que tenía un índice de refracción de  $n_D^{28}$  1,5791 después de purificarla por cromatografía en columna de alúmina.

Análisis elemental:

|                                | C%    | H%   |
|--------------------------------|-------|------|
| Calculado para $C_{16}H_{14}O$ | 86,49 | 6,31 |
| Encontrado                     | 86,61 | 6,24 |

10 Ejemplo 9

Una solución de 5,2 g de 2,2-difenil-1-hidroxi-etano en 15 cc de dimetilformamida anhidra se añadió a una mezcla de 1,1 g de hidruro sódico-parafina (68%) y 30 cc de dimetilformamida anhidra. La mezcla resultante se hizo reaccionar con 3,6 g de bromuro de propargilo de una manera similar a la del Ejemplo 1 para dar 4,4 g de 2,2-difenil-1-propargiloxietano, sustancia aceitosa que tenía un índice de refracción de  $n_D^{25}$  1,5785, después de purificarla por cromatografía en columna de alúmina.

20 Análisis elemental:

|                                | C%    | H%   |
|--------------------------------|-------|------|
| Calculado para $C_{17}H_{16}O$ | 86,46 | 6,78 |
| Encontrado                     | 86,38 | 6,51 |

25 Ejemplo 10

Se añadieron 1,4 g de bromuro de propargilo a una solución de 2,4 g de ácido  $\alpha$ -fenil- $\alpha$ -metoxi-fenilacético y 1,1 g de trietilamina en 20 cc de dimetilformamida. La reacción se llevó a cabo de una manera similar a la del Ejemplo 3 para dar 2,5 g de éster propargílico del ácido  $\alpha$ -fenil- $\alpha$ -metoxi-fenilacético, sustancia cristalina que tenía un pun



to de fusión de 56<sup>o</sup>-59<sup>o</sup>C después de recristalizarla a partir de etanol.

Análisis elemental:

|   |   | C%    | H%   |
|---|---|-------|------|
| 5 | Calculado para C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> | 77,14 | 5,71 |
|   | Encontrado  | 77,25 | 5,83 |

Ejemplo 11

Una solución de 2,1 g de 1,1-difeniletano-1,2-diol en 10 cc de dimetilformamida anhidra se añadió a una mezcla de 720 mg de hidruro sódico-parafina (68%) y 20 cc de dimetilformamida anhidra. La mezcla resultante se hizo reaccionar con 2,5 g de bromuro de propargilo de una manera similar a la del Ejemplo 1 para dar 1,7 g de 1,1-difenil-1,2-dipropargiloxi-etano, sustancia cristalina que tenía un punto de fusión de 48,5<sup>o</sup>-49,5<sup>o</sup>C después de recristalizarla a partir de etanol.

Análisis elemental:

|    |   | C%    | H%   |
|----|---|-------|------|
| 20 | Calculado para C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> | 82,76 | 5,92 |
|    | Encontrado  | 82,61 | 5,78 |

Ejemplo 12

Una solución de 4,8 g de ácido 2,2-difenil-3-hidroxipropiónico en 10 cc de dimetilformamida anhidra se añadió a una mezcla de 1,5 g de hidruro sódico-parafina (68%) y 30 cc de dimetilformamida anhidra. La mezcla resultante se hizo reaccionar con 5,0 g de bromuro de propargilo de una manera similar a la del Ejemplo 1 para dar 4,0 g de éster propargílico del ácido 2,2-difenil-3-propargiloxipropiónico, sustancia aceitosa que tenía un índice de refracción de n<sub>D</sub><sup>21</sup> 1,5695, después de purificarla por cromatografía.



fía en columna de alúmina.

Análisis elemental:

|                                  | C%    | H%   |
|----------------------------------|-------|------|
| Calculado para $C_{21}H_{18}O_3$ | 79,25 | 5,66 |
| 5 Encontrado                     | 79,38 | 5,55 |

Ejemplo 13

Se añadieron 2,4 g de bromuro de propargilo a una solución de 2,3 g de ácido difenilmalónico y 1,0 g de trietilamina en 20 cc de dimetilformamida. La reacción se llevó a cabo de una manera similar a la del Ejemplo 3 para dar 2,5 g de éster propargílico del ácido difenilmalónico, sustancia aceitosa que tenía un índice de refracción de  $n_D^{25}$  1,5663.

Análisis elemental:

|                                  | C%    | H%   |
|----------------------------------|-------|------|
| Calculado para $C_{21}H_{16}O_4$ | 75,90 | 4,82 |
| 15 Encontrado                    | 74,98 | 5,42 |

Ejemplo 14

Una solución de 4,6 g de 2,2-difenil-1,3-dihidroxipropano en 10 cc de dimetilformamida anhidra se añadió a una mezcla de 1,5 g de hidruro sódico-parafina (68%) y 20 cc de dimetilformamida anhidra. La mezcla resultante se hizo reaccionar con 5,2 g de bromuro de propargilo de una manera similar a la del Ejemplo 1 para dar 4,7 g de 2,2-difenil-1,3-dipropargiloxipropano, sustancia aceitosa que tenía un índice de refracción de  $n_D^{25}$  1,5672.

Análisis elemental:

|                                  | C%    | H%   |
|----------------------------------|-------|------|
| Calculado para $C_{21}H_{20}O_2$ | 82,89 | 6,58 |
| 30 Encontrado                    | 82,30 | 6,41 |

378007



Ejemplo 15

Se añadieron 1,4 g de bromuro de alilo a una solución de 2,4 g de ácido  $\alpha$ -fenil- $\alpha$ -metoxi-fenilacético y 1,1 g de trietilamina en 20 cc de dimetilformamida. La reacción se llevó a cabo de una manera similar a la del Ejemplo 3 para dar 2,6 g de éster alílico del ácido  $\alpha$ -fenil- $\alpha$ -metoxi-fenilacético, sustancia aceitosa que tenía un índice de refracción de  $n_D^{25}$  1,5537.

Análisis elemental:

|                                  | C%    | H%   |
|----------------------------------|-------|------|
| Calculado para $C_{18}H_{18}O_3$ | 76,60 | 6,38 |
| Encontrado                       | 76,43 | 6,52 |

Ejemplo 16

Una solución de 6,8 g de 2,2-difenil-2-metoxi-1-hidroxi-etano en 10 cc de dimetilformamida anhidra se añadió a una mezcla de 1,2 g de hidruro sódico-parafina (68%) y 20 cc de dimetilformamida anhidra. La mezcla resultante se hizo reaccionar con 3,9 g de bromuro de propargilo de una manera similar a la del Ejemplo 1 para dar 6,8 g de 2,2-difenil-2-metoxi-1-propargiloxi-etano, sustancia aceitosa que tiene un índice de refracción de  $n_D^{25}$  1,5681.

Análisis elemental:

|                                  | C%    | H%   |
|----------------------------------|-------|------|
| Calculado para $C_{18}H_{18}O_2$ | 81,20 | 6,77 |
| Encontrado                       | 80,97 | 6,63 |

Ejemplo 17

Una solución de 6,8 g de 2,2-difenil-2-metoxi-1-hidroxietano en 10 cc de dimetilformamida anhidra se añadió a una mezcla de 1,2 g de hidruro sódico-parafina (68%) y 20 cc de dimetilformamida anhidra. La mezcla resultante



se hizo reaccionar con 4,0 g de bromuro de alilo de una manera similar a la del Ejemplo 1 para dar 7,3 g de 2,2-difenil-2-metoxi-1-aliloxi-etano, sustancia aceitosa que tenía un índice de refracción de  $n_D^{25}$  1,5671.

5

Análisis elemental:

|                                  | C%    | H%   |
|----------------------------------|-------|------|
| Calculado para $C_{18}H_{20}O_2$ | 80,60 | 7,46 |
| Encontrado                       | 80,83 | 7,12 |

Ejemplo 18

10

Una solución de 6,5 g de  $\alpha$ -(p-clorofenil)- $\alpha$ -hidroxi-p-clorofenilacetato de etilo en 10 cc de dimetilformamida anhidra se añadió a una mezcla de 0,7 g de hidruro sódico al 68% -parafina y 20 cc de dimetilformamida anhidra.

15

La mezcla se hizo reaccionar con 3,0 g de bromuro de propargilo de manera similar a la del Ejemplo 1 para dar 5,2 g de  $\alpha$ -(p-clorofenil)- $\alpha$ -propargiloxi-p-clorofenil-acetato de etilo,  $n_D^{25}$  1,5651.

Análisis elemental:

20

|                                      | C%    | H%   | Cl%   |
|--------------------------------------|-------|------|-------|
| Calculado para $C_{19}H_{16}O_3Cl_2$ | 62,81 | 4,41 | 19,56 |
| Encontrado                           | 62,56 | 4,18 | 19,81 |

Ejemplo 19

25

Una solución de 6,0 g de ácido  $\alpha$ -(p-clorofenil)- $\alpha$ -hidroxi-p-clorofenilacético en 10 cc de dimetilformamida anhidra se añadió a una mezcla de 1,5 g de hidruro sódico al 68% -parafina y 20 cc de dimetilformamida anhidra. La mezcla se hizo reaccionar con 6,0 g de bromuro de propargilo de manera similar a la del Ejemplo 1 para dar 4,8 g de  $\alpha$ -(p-clorofenil)- $\alpha$ -propargiloxi-p-clorofenilacetato de propargilo,  $n_D^{25}$  1,5735.

30



## Análisis elemental:

|                                      | C%    | H%   | Cl%   |
|--------------------------------------|-------|------|-------|
| Calculado para $C_{10}H_{14}O_3Cl_2$ | 64,34 | 3,75 | 19,03 |
| Encontrado                           | 64,18 | 3,56 | 19,43 |

5 Ejemplo 20

Una solución de 5,2 g de cloruro del ácido  $\alpha$ -fenil- $\alpha$ -metoxifenilacético en 15 cc de benceno seco se añadió a una solución de 1,2 g de alcohol propargílico en 2,4 g de piridina, y se mezcló suficientemente con 20 cc de benceno seco, dejándose reposar durante una noche a la temperatura ambiente.

Después de ello, la mezcla de reacción se lavó con ácido clorhídrico acuoso al 5%, carbonato sódico acuoso al 5% y solución saturada de cloruro sódico por este orden, y la evaporación de los disolventes empleados dió 5,1 g de cristales de color amarillo pálido.

Estos cristales se recrystalizaron a partir de etanol para dar cristales blancos que tenían un p.f. de 56<sup>o</sup>-59<sup>o</sup>C.

20 Análisis elemental:

|                                  | C%    | H%   |
|----------------------------------|-------|------|
| Calculado para $C_{18}H_{16}O_3$ | 77,14 | 5,71 |
| Encontrado                       | 77,21 | 5,85 |

..... Ejemplo 21

25 Una solución de 5,2 g de cloruro del ácido  $\alpha$ -fenil- $\alpha$ -metoxifenil-acético en 15 cc de benceno seco se añadió a una solución de 1,2 g de alcohol alílico y 2,4 g de piridina seca en 2,4 g de benceno seco.

La mezcla se mezcló suficientemente y se dejó reposar durante una noche.



Después de ello, la mezcla de reacción se trató de manera similar a la del Ejemplo 20 para dar 5,2 g de  $\alpha$ -fenil- $\alpha$ -metoxifenilacetato de alilo,  $n_D^{25}$  1,5532.

Análisis elemental:

| 5 |                                  | C%    | H%   |
|---|----------------------------------|-------|------|
|   | Calculado para $C_{18}H_{18}O_3$ | 76,60 | 6,38 |
|   | Encontrado                       | 76,49 | 6,48 |

Ejemplo 22

10 Una mezcla de 5,0 g de ácido  $\alpha$ -fenil- $\alpha$ -metoxifenilacético, 1,2 g de alcohol alílico y 0,2 g de ácido p-toluensulfónico se añadió a 50 cc de benceno.

La mezcla se calentó a reflujo durante 8 horas en un aparato equipado con una torre de rectificación para eliminar el agua separada.

15 Después de enfriar, la mezcla de reacción se lavó con solución acuosa al 5% de carbonato sódico y solución saturada de cloruro sódico por este orden, y se secó sobre sulfato magnésico anhidro.

20 La evaporación del disolvente empleado dió 4,0 g de  $\alpha$ -fenil- $\alpha$ -metoxifenilacetato de alilo,  $n_D^{25}$  1,5530.

Análisis elemental:

|  |                                  | C%    | H%   |
|--|----------------------------------|-------|------|
|  | Calculado para $C_{18}H_{18}O_3$ | 76,60 | 6,38 |
|  | Encontrado                       | 76,41 | 6,43 |

25 Ejemplo 23

Una mezcla de 4,7 g de anhídrido del ácido  $\alpha$ -fenil- $\alpha$ -metoxifenilacético y 1,2 g de alcohol alílico se añadió a 50 cc de benceno y la mezcla se calentó durante 4 horas a reflujo.

30 Después de enfriar, la mezcla de reacción se lavó



con solución acuosa al 5% de carbonato sódico y solución saturada de cloruro sódico por este orden, y se secó sobre sulfato magnésico anhidro.

5 La evaporación del disolvente empleado dió 4,5 g de  $\alpha$ -fenil- $\alpha$ -metoxifenilacetato de alilo,  $n_D^{25}$  1,5533.

Análisis elemental:

|                                  | C%    | H%   |
|----------------------------------|-------|------|
| Calculado para $C_{18}H_{18}O_3$ | 76,60 | 6,38 |
| Encontrado                       | 76,37 | 6,21 |

10 Ejemplo 24

Una solución de 6,6 g de  $\alpha$ -fenil- $\alpha$ -bromofenilacetato de propargilo en 20 cc de etanol se añadió a una solución de 1,1 g de metilato sódico en 30 cc de metanol.

15 La mezcla se calentó durante 2 horas a reflujo, y posteriormente se enfrió, se vertió sobre agua y se extrajo con éter.

La capa etérea se lavó con solución acuosa al 5% de ácido clorhídrico, carbonato sódico acuoso al 5% y solución saturada de cloruro sódico por este orden, secándose después sobre sulfato magnésico anhidro.

20 La evaporación del éter dió 5,2 g de  $\alpha$ -fenil- $\alpha$ -metoxifenilacetato de propargilo en forma de cristales de color amarillo pálido, los cuales se recrystalizaron a partir de etanol para dar cristales blancos, p.f. 56<sup>2</sup>-59<sup>2</sup>C.

25 Análisis elemental:

|                                  | C%    | H%   |
|----------------------------------|-------|------|
| Calculado para $C_{18}H_{16}O_3$ | 77,14 | 5,71 |
| Encontrado                       | 77,20 | 5,78 |

Ejemplo 25

30 Una mezcla de 4,6 g de ácido bencílico, 2,2 g de

11



trietilamina y 30 cc de dimetilformamida se mezcló con 2,4 g de bromuro de propargilo.

La mezcla se trató de la misma manera que en el Ejemplo 3 para dar 4,5 g de bencilato de propargilo,  $n_D^{25}$  1,5704.

Análisis elemental:

|                                  | C%    | H%   |
|----------------------------------|-------|------|
| Calculado para $C_{17}H_{14}O_3$ | 76,69 | 5,26 |
| Encontrado                       | 76,52 | 5,39 |

Ejemplo 26

Una solución de 1,2 g de alcohol propargílico y 2,4 g de piridina seca en 20 cc de benceno seco se mezcló con una solución de 7,1 g de bromuro del ácido  $\alpha$ -fenil- $\alpha$ -bromofenil acético en 15 cc de benceno seco.

La mezcla se mezcló suficientemente y se dejó en reposo durante una noche.

La mezcla de reacción se trató de la misma manera que en el Ejemplo 20 para dar 5,2 g de  $\alpha$ -fenil- $\alpha$ -bromofenil-acetato de propargilo. Los cristales blancos recristalizados a partir de benceno presentaron un p.f. de 68 $^{\circ}$ -70 $^{\circ}$ C.

Análisis elemental:

|                                    | C%    | H%   | Br%   |
|------------------------------------|-------|------|-------|
| Calculado para $C_{17}H_{13}BrO_2$ | 62,01 | 3,95 | 24,32 |
| Encontrado                         | 62,13 | 3,86 | 24,11 |

Ejemplo 27

Una solución de 5,4 g de bencilato de propargilo en 50 cc de benceno se mezcló con 1,5 g de tribromuro de fósforo.

La mezcla se calentó durante 2 horas a reflujo.

Después de enfriar, la mezcla de reacción se lavó



19 MAR 1970

con solución acuosa al 5% de carbonato sódico y solución saturada de cloruro sódico por este orden, y se secó sobre sulfato magnésico anhidro.

5 La evaporación del disolvente empleado dió 5,0 g de  $\alpha$ -fenil- $\alpha$ -bromofenilacetato de propargilo.

Los cristales blancos recristalizados a partir de benceno presentaron un p.f. de 68 $^{\circ}$ -70 $^{\circ}$ C.

Análisis elemental:

|    |                                    | C%    | H%   | Br%   |
|----|------------------------------------|-------|------|-------|
| 10 | Calculado para $C_{17}H_{13}BrO_2$ | 62,01 | 3,95 | 24,32 |
|    | Encontrado                         | 62,22 | 3,83 | 24,16 |

Ejemplo 28

15 Una solución de 4,8 g de ácido  $\alpha$ -fenil- $\alpha$ -metoxifenil acético en 50 cc de benceno se mezcló con 1,5 g de tricloruro de fósforo.

La mezcla se calentó durante 2 horas a reflujo. Después de separar los precipitados, la capa de benceno se concentró para dar 4,6 g de cloruro del ácido  $\alpha$ -fenil- $\alpha$ -metoxifenil acético crudo.

20 Análisis elemental:

|  |                                    | C%    | H%   | Cl%   |
|--|------------------------------------|-------|------|-------|
|  | Calculado para $C_{15}H_{13}ClO_2$ | 69,10 | 4,99 | 13,63 |
|  | Encontrado                         | 69,43 | 4,65 | 13,92 |

25 Se sabe desde hace tiempo que la sesamina y los compuestos relacionados con ella contenidos en el aceite de sésamo ejercen una acción mejoradora de la potencia de un insecticida del tipo de los piretroides. Estos compuestos poseen poca actividad insecticida cuando se utilizan solos, pero se ha comprobado que pueden mejorar notablemente la efectividad de un insecticida del tipo de los piretroides

30



cuando se mezclan con este último en una proporción adecuada. Esta acción mejoradora recibe generalmente el nombre de efecto sinérgico, y el agente que produce dicho efecto se denomina sinergista.

5                    Como la sesamina y los compuestos relacionados con ella tienen un grupo metilendioxi-fenilo en su molécula, se han sintetizado diversos compuestos que tienen dicho grupo en la molécula. Como sinergista para las piretrinas, se utilizan ahora ampliamente  $\alpha$ -[2-(2-butoxi)etoxi]-  
10 -4,5-metilendioxi-2-propiltolueno (denominado en adelante butóxido de piperonilo), 1,2-metilendioxi-4-[2-(octilsulfonil)propil]benceno (denominado en adelante sulfóxido), 4-(3,4-metilendioxi-fenil)-5-metil-1,3-dioxano (denominado en adelante safroxano), etc. Existen otras clases de sinergista en el mercado, incluyendo N-(2-etilhexil)-biciclo-  
15 -[2,2,1]-hept-5-eno-ácido anhidroftálico-2,3-dicarboxi-imida (nombre comercial: MGK-264, McLaughlin Gormley King Co.), etc. El butóxido de piperonilo, que es el más ampliamente utilizado, presenta un efecto sinérgico notable sobre las  
20 piretrinas naturales, mientras que el efecto sobre la aletrina es algo inferior. MGK-264 se comporta de la manera opuesta al butóxido de piperonilo. Es decir, que cada sinergista conocido posee ventajas y desventajas.

En cambio, de acuerdo con la presente invención,  
25 los derivados de difenilmetano sintetizados por vez primera por los presentes inventores poseen un efecto sinérgico notable tanto sobre las piretrinas naturales como sobre la aletrina, siendo superior dicho efecto sobre la aletrina al del butóxido de piperonilo. Asimismo, los presentes compuestos poseen un efecto sinérgico notable sobre otros miembros  
30



de insecticidas del tipo de los ésteres ciclopropanocarboxílicos, con inclusión del inventado tiempo atrás por los presentes inventores. Además, los presentes compuestos presentan un efecto sinérgico notable sobre un insecticida del tipo de los carbamatos tal como l-naftil N-metilcarbamato (denominado en adelante carbarilo), como ocurre usualmente con otros sinergistas conocidos para insecticidas del tipo de los piretroides, por ejemplo, el butóxido de piperonilo.

El experimento siguiente ilustra la efectividad de los presentes compuestos como sinergistas para insecticidas de los tipos de éster del ácido ciclopropanocarboxílico y tipo carbamato.

Experimento

Se prepararon soluciones de ensayo biológico en acetona a partir de piretrinas naturales, aletrina, N-(cristantemoximetil)-3,4,5,6-tetrahidroftalimida (denominada en adelante ftaltrina) y carbarilo, cada uno de ellos solo o cada uno de ellos con la adición de 5 veces su peso de butóxido de piperonilo o de los compuestos comprendidos entre el Núm. 1 y el Núm. 15. La actividad insecticida se ensayó dejando caer una cantidad minúscula de la solución de ensayo desde una microjeringuilla sobre el dorso del tórax de una mosca común (*Musca domestica*). Las dosis letales al 50% ( $DL_{50}$ ) después de 24 horas fueron las que se indican en la tabla siguiente.



Tabla de actividades insecticidas

|    | Insecticida | Sinergista             | DL <sub>50</sub><br>( $\mu$ /mosca) | Mejoramiento<br>relativo de<br>la actividad<br>insecticida |
|----|-------------|------------------------|-------------------------------------|--|
| 5  | Ftaltrina   | -                      | 0,49                                | 1,0  |
| 10 | "           | Butóxido de piperonilo | 0,115                               | 4,3  |
|    | "           | Compuesto (1)          | 0,038                               | 13,2   |
|    | "           | " (2)                  | 0,065                               | 7,5  |
|    | "           | " (3)                  | 0,09                                | 5,5  |
| 15 | "           | " (4)                  | 0,10                                | 4,9  |
|    | "           | " (5)                  | 0,10                                | 4,9  |
|    | "           | " (6)                  | 0,11                                | 4,5  |
|    | "           | " (7)                  | 0,095                               | 5,2  |
| 20 | "           | " (8)                  | 0,06                                | 8,2  |
|    | "           | " (9)                  | 0,05                                | 9,8  |
|    | "           | " (10)                 | 0,030                               | 16,3   |
|    | "           | " (11)                 | 0,034                               | 14,4   |
| 25 | "           | " (12)                 | 0,044                               | 11,1   |
|    | "           | " (13)                 | 0,104                               | 4,7  |
|    | "           | " (14)                 | 0,042                               | 11,7   |
| 30 | "           | " (15)                 | 0,091                               | 5,4  |
|    |             |                        |                                     | (continúa)   |



|    |                      |                        |       |        |
|----|----------------------|------------------------|-------|--------|
|    | Piretrinas naturales | -                      | 0,35  | 1,0    |
|    | "                    | Butóxido de piperonilo | 0,07  | 5,0    |
| 5  | "                    | Compuesto (1)          | 0,06  | 5,8    |
|    | "                    | " (2)                  | 0,08  | 4,4    |
|    | "                    | " (9)                  | 0,05  | 7,0    |
|    | "                    | " (10)                 | 0,043 | 8,1    |
| 10 | Aletrina             | -                      | 0,54  | 1,0    |
|    | "                    | Butóxido de piperonilo | 0,17  | 3,2    |
| 15 | "                    | Compuesto (1)          | 0,065 | 8,3    |
|    | "                    | " (6)                  | 0,11  | 4,9    |
|    | "                    | " (7)                  | 0,12  | 4,5    |
|    | "                    | " (8)                  | 0,09  | 6,0    |
| 20 | "                    | " (10)                 | 0,061 | 8,9    |
|    | Carbarilo            | -                      | >5    | 1,0    |
|    | "                    | Butóxido de piperonilo | 0,21  | > 23,8 |
| 25 | "                    | Compuesto (1)          | 0,14  | > 32,1 |
|    | "                    | " (8)                  | 0,17  | > 29,4 |
|    | "                    | " (10)                 | 0,10  | > 50   |
|    | "                    | " (13)                 | 0,20  | > 25   |
| 30 |                      |                        |       |        |

(continúa)



|    |   |               |    |   |
|----|---|---------------|----|---|
|    | - | Compuesto (1) | >2 | - |
|    | - | " (2)         | >2 | - |
|    | - | " (3)         | >2 | - |
| 5  | - | " (4)         | >2 | - |
|    | - | " (5)         | >2 | - |
|    | - | " (6)         | >2 | - |
|    | - | " (7)         | >2 | - |
| 10 | - | " (8)         | >2 | - |
|    | - | " (9)         | >2 | - |
|    | - | " (10)        | >2 | - |
|    | - | " (11)        | >2 | - |
| 15 | - | " (12)        | >2 | - |
|    | - | " (13)        | >2 | - |
|    | - | " (14)        | >2 | - |
|    | - | " (15)        | >2 | - |
| 20 |   |               |    |   |

El ejemplo anterior proporciona una prueba clara de la efectividad de los compuestos de la presente invención como sinergistas para insecticidas del tipo de los ésteres ciclopropanocarboxílicos y del tipo carbamato.

Como ejemplos de insecticidas del tipo ciclopropanocarboxílico y del tipo carbamato cuya efectividad resulta mejorada por los derivados de difenilmetano de la presente invención, pueden citarse los compuestos siguientes, aunque el alcance de los insecticidas que son susceptibles al efec



to sinérgico de los presentes compuestos no se limita a estos ejemplos.

Piretrinas naturales; aletrina; ftaltrina (3,4,5,6-tetrahidroftalimidometil crisantemato); 2,2,3,3-tetrametilciclopropano-1-carboxilato de 3', 4', 5', 6'-tetrahydroftalimidometilo; N-(crisantemoximetil)-ftalimida; N-(crisantemoximetil)-monotioftalimida; N-(crisantemoximetil)-dimetilmaleimida; 6-crisantemoximetiltetralina; 2,2,3,3-tetrametilciclopropano-1-carboxilato de 3'-alil-2'-metil-4'-oxo-2'-ciclopentenilo; crisantemato de 5-bencil-3-furilmetilo [denominado en adelante "Chrysron" (marca comercial registrada, Sumitomo Chemical Co., Ltd.)]; 2,2,3,3-tetrametilciclopropano-1-carboxilato de 5'-bencil-3'-furilmetilo y otros furfural-ésteres sustituidos del ácido ciclopropanocarboxílico; 2,2,3,3-tetrametilciclopropano-1-carboxilato de 5'-bencil-2'-tenilo; 2-tenilcrisantemato de 5-bencilo; dimetrina; crisantemato de 3-fenoxibencilo; 2,2,3,3-tetrametilciclopropano-1-carboxilato de 3'-fenoxibencilo; bencilcrisantemato de 3-bencilo; 2,2,3,3-tetrametilciclopropano-1-carboxilato de 3'-bencilbencilo y otro bencil-éster sustituido del ácido ciclopropanocarboxílico; carbarilo; N-metilcarbamato de 3,4-dimetilfenilo [denominado en adelante "Meobal" (marca comercial registrada, Sumitomo Chemical Company, Ltd.)]; N-metilcarbamato de 3,5-dimetilfenilo (denominado en adelante Cosbán); N-metilcarbamato de 2-sec-butilfenilo (denominado en adelante Bassa).

Las composiciones que comprenden uno o más insecticidas del tipo de los ésteres ciclopropanocarboxílicos y del tipo carbamato, como ingredientes activos, y, además, uno o más derivados de difenilmetano de la presente inven-



ción en una cantidad de 0,5 a 50 veces el peso de dichos in  
gredientes activos, son específicamente efectivas para com  
batir plagas sanitarias tales como moscas comunes, mosqui-  
5 tos, cucarachas; plagas de las plantas de arroz tales como  
perforadores del tallo del arroz, pulgones de la planta, pul  
gones de las hojas; larvas de lepidópteros, que son perjudi  
ciales para los árboles frutales y las hortalizas, tales co  
mo larvas de orugas de la col, larvas de esciara, polillas  
10 de la col, agrotis, etc.; ácaros parásitos de las plantas;  
plagas de las despensas tales como gorgojos del arroz, poli  
llas de las almendras, etc. Además, dichas composiciones  
son también efectivas para controlar otras plagas agrícolas  
y sanitarias, plagas forestales, y plagas de horticultura.

En la preparación de las composiciones insectici  
15 das de acuerdo con la presente invención, los insecticidas  
activos del tipo de los ésteres del ácido ciclopropanocarbo  
xílico o del tipo carbamato, y los nuevos sinergistas de de  
rivados de difenilmetano se formulan directamente mediante  
el empleo de coadyuvantes usuales para insecticidas en to  
20 das sus formas, tales como pulverizaciones de aceite, con  
centrados emulsificables, polvos humectables, polvos finos,  
gránulos, aerosoles, bobinas de papel para mosquitos, fumi  
gantes, polvos finos que contienen cebos y otras sustancias  
atrayentes, preparaciones sólidas, y cualquier otra forma,  
25 aunque en algunos casos es más conveniente para la formula  
ción utilizar los ingredientes activos y los sinergistas di  
sueltos previamente en disolventes adecuados tales como xi  
leno, metilnaftaleno, acetona, tricloroetano, etc.

Para usos especiales, las actividades insectici  
30 das de dichas composiciones pueden mejorarse además por in



corporación simultánea de butóxido de piperonilo, sulfóxido, sufroxano, NGK-264 y otros sinergistas conocidos de los piretroides, etc.

5 Con dichas composiciones insecticidas se pueden formular composiciones de finalidad múltiple por incorporación de otros ingredientes activos tales como insecticidas organoclorados u organofosforados, fungicidas, acaricidas, herbicidas, fertilizantes, y otros productos químicos para la agricultura.

10 El método preparativo y la efectividad de las presentes composiciones insecticidas se ilustrarán ulteriormente en los Ejemplos 29 a 51 siguientes, y Ejemplos de Ensayo 1 a 10, sin que se tenga la intención, innecesario es decirlo, de que estos ejemplos limiten el alcance de la presente invención.

15 En los ejemplos, los números entre paréntesis indican los números antes mencionados que representan los presentes compuestos, y todas las partes se expresan en peso.

Ejemplo 29

20 Una mezcla de 0,05 partes de ftaltrina y 0,25 partes de cualquiera de los compuestos (1), (2), (3), (8), (9), (10) y (11) se disolvió en 2 partes de xileno, y se llevó a 100 partes por adición de keroseno desodorizado para obtener pulverizaciones de aceite de todos y cada uno de los

25 compuestos ensayados.

Ejemplo 30

30 Una mezcla de 0,1 partes de N-(crisantemoximetil)-dimetilmaleimida, 0,3 partes del compuesto (4) y 0,2 partes de butóxido de piperonilo se disolvió en 5 partes de xileno, y se llevó a 100 partes por adición de keroseno deso



dorizado para obtener una pulverización de aceite.

Ejemplo 31

5 Una mezcla de 0,1 partes de aletrina y 0,5 partes de cualquiera de los compuestos (1), (2), (5), (6) y (10) se disolvió en 2 partes de xileno y se llevó a 100 partes por adición de keroseno desodorizado para obtener pulverizaciones de aceite de todos y cada uno de los compuestos en sayados.

Ejemplo 32

10 Una mezcla de 0,05 partes de Chrysron y 0,25 partes de cualquiera de los compuestos (1), (2), (7), (8), (9), (10), (11) y (13) se disolvió en 2 partes de xileno, y se llevó a 100 partes por adición de keroseno desodorizado para obtener pulverizaciones de aceite de todos y cada uno de los compuestos ensayados.

Ejemplo 33

20 Una mezcla de 0,035 partes de ftaltrina, 0,015 partes de Chrysron y 0,15 partes del compuesto (1) se disolvió en 2 partes de xileno y se llevó a 100 partes por adición de keroseno desodorizado para obtener una pulverización de aceite.

Ejemplo 34

25 1,5 partes de un extracto de pelitre (que contenía 20% de piretrinas), 1,5 partes del compuesto (1), 1 parte de DDT, 5 partes de xileno, y 6 partes de keroseno desodorizado, se mezclaron juntas y se cargaron en un recipiente de aerosoles con la válvula quitada. Después de colocar la válvula, se cargó el recipiente a través de la misma con 85 partes de un propelente (gas de petróleo licuado) a presión para obtener una preparación de tipo aerosol.

Ejemplo 35

0,35 partes de ftaltrina, 0,05 partes de Chrysron, 1 parte del compuesto (2), 6,6 partes de xileno, y 7 partes de keroseno desodorizado se mezclaron juntas y se cargaron en un recipiente de aerosoles con la válvula quitada. Después de colocar la válvula, el recipiente se cargó a través de la misma con 85 partes de un propelente (gas de petróleo licuado) a presión para obtener una preparación de tipo aerosol.

Ejemplo 36

12,5 partes de keroseno desodorizado y 1 parte de un emulsificador "Atmos-300" (marca comercial registrada, Atlas Chemical Industries, Inc.) se añadieron a una mezcla de 0,3 partes de ftaltrina, 0,2 partes de crisantemato de 3-fenoxibencilo, 0,5 partes de butóxido de piperonilo, y 0,5 partes del compuesto (1), y la mezcla total se emulsificó en 50 partes de agua purificada. La emulsión resultante se cargó en un recipiente de aerosoles junto con 35 partes de una mezcla (3:1) de butano desodorizado y propano desodorizado para obtener un aerosol de base acuosa.

Ejemplo 37

Una solución de 0,3 partes de ftaltrina y 1,5 partes de cualquiera de los compuestos (1), (2), (8), (10), (12), (14) y (15) en 20 partes de acetona se añadió a 98,2 partes de una tierra de diatomeas (de tamaño de grano aproximadamente inferior a 50 micras), y se mezcló a fondo por molienda en un mortero. Después de ello, se eliminó la acetona por evaporación para dar una preparación de polvo fino.

Ejemplo 38

Una mezcla de 1 parte de Meobal y 3 partes de cual



quiera de los compuestos (1), (3), (6), (7) y (10) se disol  
vió en 20 partes de acetona. Cada una de las soluciones se  
agregó a 96 partes de talco (74 micras) y se mezcló a fondo  
por molienda en un mortero. Después de ello, se eliminó la  
5 acetona por evaporación para dar todas y cada una de las  
preparaciones de polvo.

Ejemplo 39

Una mezcla de 1 parte de Bassa y 2 partes de cada  
uno de los compuestos (8), (9), (11) y (14) se disolvió en  
10 20 partes de acetona. Cada una de las soluciones se agregó  
a 97 partes de talco (74 micras) y se mezcló a fondo por mo  
lienda en un mortero. Después de ello, se eliminó la aceto  
na por evaporación para dar todas y cada una de las prepara  
ciones de polvo.

15 Ejemplo 40

5 partes de ftaltrina, 20 partes del compuesto  
(1), 15 partes de "Sorpol SM-200" (marca comercial registra  
da de un emulsificador producido por Toho Chemical Co.), y  
60 partes de xileno se mezclaron juntas agitando a fondo pa  
20 ra dar un concentrado emulsificable.

Ejemplo 41

5 partes de aletrina, 25 partes del compuesto (4),  
15 partes de "Sorpol SM-200", y 55 partes de xileno se mez  
claron juntas agitando a fondo para dar un concentrado emul  
25 sificable.

Ejemplo 42

5 partes de Chrysron, 25 partes del compuesto (2),  
15 partes de "Sorpol SM-200", y 55 partes de xileno se mez  
claron juntas con agitación para dar un concentrado emulsi  
30 ficable.



Ejemplo 43

5 15 partes de ftaltrina, 5 partes de Chrysron, 30 partes del compuesto (6), y 5 partes de "Sorpol SM-200" se mezclaron juntas perfectamente y se agregaron a 45 partes de talco (de tamaño de grano aproximadamente inferior a 50 micras). La mezcla total se molió a fondo en un mortero para dar un polvo humectable.

Ejemplo 44

10 0,4 g de aletrina y 1,2 g de cualquiera de los compuestos (1), (10) y (13) se disolvieron en 20 ml de metanol. La solución se mezcló con 98,4 g de un soporte de bobinas para mosquitos (polvo Tobu: orujo de pelitre : harina de madera = 3 : 5 : 1) con agitación intensa. Después de la separación del metanol, la mezcla se batió a fondo con 150 ml de agua, se moldeó en varillas, y se secó para dar bobinas para mosquitos.

Ejemplo 45

20 Una solución de 0,2 g de Chrysron y 0,8 g del compuesto (1) en cantidad apropiada de cloroformo se adsorbió uniformemente en la superficie de una lámina de asbesto, de 2,5 cm x 1,5 cm de tamaño por 0,3 mm de espesor, y se cubrió con una lámina de asbesto del mismo tamaño para dar una composición insecticida fumigante sobre soportes fibrosos para uso en una placa calentada eléctricamente. Como soportes fibrosos, pueden utilizarse otros materiales equivalentes tales como una lámina de pasta de papel.

Ejemplo 46

30 15 partes de 2,2,3,3-tetrametilciclopropano-1-carboxilato de 3'-fenoxibencilo, 35 partes del compuesto (2), y 5 partes de "Sorpol SM-200" se mezclaron juntas perfecta



mente, y se añadieron a la mezcla 45 partes de talco (tamaño de grano, aproximadamente inferior a 50 micras). La mezcla total se molió a fondo en un mortero para dar un polvo humectable.

5 Ejemplo 47

5 partes de 6-crisantemoximetil-tetralina, 15 partes del compuesto (5), 2 partes de tiofosfato de O,O-dimetil-O-(3-metil-4-nitrofenilo), 10 partes de "Sorpól SM-200", y 68 partes de xileno se mezclaron a fondo con agitación para dar un concentrado emulsificable.

10 Ejemplo 48

5 partes de "Toyo-Lignin CT" (marca comercial registrada, Toyo Spinning Co.) y 75 partes de "Arcilla GSM" (marca comercial registrada, Zieglight Kogyo Co.; arcilla silíceas) se añadieron a una mezcla de 5 partes de dimetrina y 15 partes del compuesto (7), y la mezcla resultante se mezcló a fondo por molienda en un mortero. Después de la adición de 10% de agua basado en el peso de dicha mezcla molida y nueva molienda en el mortero, la masa molida se granuló por medio de un granulador, y se secó en una corriente de aire para dar una composición granular.

15 Ejemplo 49

0,4 partes de ftaltrina, 2 partes del compuesto (10), 6 partes de xileno y 6,6 partes de keroseno desodorizado se mezclaron y la mezcla se trató de acuerdo con el mismo procedimiento que en el Ejemplo 34, para obtener un aerosol.

20 Ejemplo 50

Se mezclaron 0,3 partes de ftaltrina, 0,05 partes de Chryson, 0,7 partes del compuesto (10), 6 partes de xi



leno y 7,95 partes de keroseno desodorizado y la mezcla se trató de acuerdo con el mismo procedimiento que en el Ejemplo 34, para obtener un aerosol.

Ejemplo 51

5                   Se mezclaron 5 partes de ftaltrina, 20 partes del compuesto (10), 15 partes de "Sorpól SM-200" y 60 partes de xileno, y la mezcla se trató de acuerdo con el mismo procedimiento que en el Ejemplo 40, para obtener concentrados emulsificables.

10                   Las actividades insecticidas de las composiciones de la presente invención, que se prepararon como se ha descrito en los ejemplos anteriores, fueron las indicadas en los siguientes Ejemplos de Ensayo.

Ejemplo de Ensayo 1

15                   Se ensayaron las actividades insecticidas de las preparaciones de pulverizaciones de aceite obtenidas en los Ejemplos 29 a 33 contra adultos de mosca común por el método de la mesa rotatoria de Campbell [Soap and Sanitary Chemicals, Vol. 14, Núm. 6, pág. 119 (1938)]. Un grupo de aproximadamente 100 adultos de mosca común (Musca domestica) se expuso a la lluvia de 5 ml de pulverización de cada composición. Después de 10 minutos de exposición, se sacaron las moscas y se pusieron en otra habitación de temperatura constante a 27°C. Pasadas 24 horas, se anotaron las moscas supervivientes y las muertas, y se calculó el porcentaje de mortalidad. Los resultados obtenidos fueron los que se indican en la Tabla 1.

20

25



Tabla 1

| Composiciones de pulverización de aceite |                 |   |  | Mortalidad (%) |
|--|-----------------|---|--|----------------|
| Ejemplo Núm.                             | Insecticida (%) |   | Sinergista (%)   |                |
| 5  | 29              | Ftaltrina 0,05                                      | Compuesto (1) 0,25   | 99             |
| 10                                       | "               | " "   | " (2) "  | 95             |
|  | "               | " "   | " (3) "  | 90             |
|  | "               | " "   | " (8) "  | 92             |
|  | "               | " "   | " (9) "  | 95             |
| 15                                       | "               | " "   | " (10) "   | 100            |
|  | "               | " "   | " (11) "   | 100            |
| 20                                       | 30              | N-(crisantemoxi<br>metil) dimetilma<br>leimida, 0,1 | Mezcla de:<br>Compuesto (4) 0,3<br><br>Butóxido de<br>piperonilo 0,2 | 92             |
| 25                                       | 31              | Aletrina 0,1  | Compuesto (1) 0,5  | 98             |
|  | "               | " "   | " (2) "  | 95             |
|  | "               | " "   | " (5) "  | 90             |
|  | "               | " "   | " (6) "  | 92             |
| 30                                       | "               | " "   | " (10) "   | 100            |

(continúa)



|    |    |                         |       |                    |     |
|----|----|-------------------------|-------|--------------------|-----|
|    | 32 | Chrysron                | 0,05  | Compuesto (1) 0,25 | 100 |
|    | "  | "                       | "     | " (2) "            | 100 |
|    | "  | "                       | "     | " (7) "            | 98  |
| 5  | "  | "                       | "     | " (8) "            | 100 |
|    | "  | "                       | "     | " (9) "            | 100 |
|    | "  | "                       | "     | " (10) "           | 100 |
|    | "  | "                       | "     | " (11) "           | 100 |
| 10 | "  | "                       | "     | " (13) "           | 100 |
|    | 33 | Mezcla de:<br>Ftaltrina | 0,035 | Compuesto (1) 0,15 | 98  |
| 15 |    | Chrysron                | 0,015 |                    |     |
|    | -  | Aletrina                | 0,2   | -                  | 81  |

#### Ejemplo de Ensayo 2

20 Se ensayaron las actividades insecticidas de los aerosoles obtenidos en los Ejemplos 34 a 36, 49 y 50 contra adultos de mosca común mediante el empleo de la Cámara (cúbica) de Peet y Grady de 1,83 m de lado para ensayo de aerosoles [Soap and Chemical Specialities, Blue Book (1965)].

25 Los resultados obtenidos fueron como se indica en la Tabla 2.

5.5.70



Tabla 2

| 5  | Composición Aerosol   | Régimen de Aplicación (mg/m <sup>3</sup> ) | Insectos abatidos (%) |         |         | Mortalidad (%) |
|----|-----------------------|--|-----------------------|---------|---------|----------------|
|    |                       |  | 5 min.                | 10 min. | 15 min. |                |
|    | Ejemplo 34            | 109,8                                      | 35                    | 70      | 90      | 89             |
| 10 | " 35                  | 109,8                                      | 40                    | 79      | 94      | 94             |
|    | " 36<br>(base acuosa) | 106,3                                      | 45                    | 80      | 96      | 92             |
|    | " 49                  | 113,4                                      | 46                    | 85      | 98      | 90             |
| 15 | " 50                  | 102,8                                      | 34                    | 78      | 98      | 96             |

Ejemplo de Ensayo 3

20 Las preparaciones de polvo fino obtenidas en los Ejemplos 37 y 38 se aplicaron uniformemente sobre la superficie del fondo de cápsulas Petri profundas a un régimen de 2 g/m<sup>2</sup>. La superficie interna de la pared, excepto en 1 cm contado a partir del fondo, se recubrió con mantequilla. Un grupo de 10 adultos de cucaracha alemana (Blattella germanica) se puso en libertad en cada cápsula, poniéndose en contacto con el insecticida durante 10 minutos, y se anotó el porcentaje de cucarachas abatidas. Se pasaron luego las cucarachas a recipientes exentos de insecticida y se alimentaron durante 3 días para observar, después de ello, el número de animales supervivientes y muertos. Los resultados

25

30



fueron como se indica en la Tabla 3.

Tabla 3

5

10

15

20

| Ejemplo<br>Núm. | Composiciones de Polvo Fino |                   | Insectos<br>Abatidos<br>en<br>10 min.<br>(%) | Mortu-<br>alidad<br>(%) |
|-----------------|-----------------------------|-------------------|--|-------------------------|
|                 | Insectici-<br>da (%)        | Sinergista (%)    |  |                         |
| 37              | Ftaltrina 0,3               | Compuesto (1) 1,5 | 100  | 100                     |
| "               | " "                         | " (2) "           | 100  | 95                      |
| "               | " "                         | " (8) "           | 100  | 100                     |
| "               | " "                         | " (10) "          | 100  | 100                     |
| "               | " "                         | " (12) "          | 100  | 98                      |
| "               | " "                         | " (14) "          | 100  | 92                      |
| "               | " "                         | " (15) "          | 100  | 90                      |
| 38              | Meobal 1,0                  | Compuesto (1) 3,0 | 85   | 100                     |
| "               | " "                         | " (10) "          | 90   | 100                     |

25

Ejemplo de Ensayo 4

30

Aproximadamente 20 plantas jóvenes de arroz, cul-  
tivadas durante 20 días después de la siembra en una maceta  
de 8,5 cm de diámetro, se espolvorearon por medio de un es-  
polvoreador de vaso de campana con 300 mg/maceta de una pre-  
paración de polvo fino obtenida en los Ejemplos 37 a 39. Al

11 MAR



5 cabo de 4 minutos de exposición, la maceta se rodeó enteramente con tela metálica fina. Más del 90% de 20 adultos de pulgones pardos de las plantas (Nilaparvata lugens), que se habían puesto en libertad dentro de dicho recinto, aparecieron muertos pasadas 24 horas.

Ejemplo de Ensayo 5

10 Aproximadamente 50 adultos de mosca común (Musca domestica), que se habían puesto en libertad en el interior de una cámara de vidrio cúbica de 70 cm de lado (343 dm<sup>3</sup> de volumen), se pulverizaron con 0,7 ml de una emulsión preparada diluyendo un concentrado emulsificable obtenido en los Ejemplos 40 a 42 y 51, con agua a una concentración 1/50, por medio de un atomizador de vidrio a una presión de 1,41 kg/cm<sup>2</sup>. En 10 minutos, más del 90% de las moscas habían sido abatidas, y más del 90% de las moscas abatidas se encontraron muertas al día siguiente.

Ejemplo de Ensayo 6

20 Plantas de arroz, que se habían cultivado durante 45 días después de la siembra en macetas Wagner (1/50.000), se pulverizaron con una emulsión diluída (diluída 200 veces con agua) de los concentrados emulsificables obtenidos en el Ejemplo 42, o con una solución (en una cantidad de agua 500 veces mayor) de cualquiera de los polvos humectables obtenidos en los Ejemplos 43 y 46, en una cantidad de 10 ml por maceta. Seguidamente se rodeó cada maceta con tela metálica fina, dentro de la cual se habían puesto en libertad 25 30 pulgones adultos de las hojas del arroz verde (Nephotettix cincticeps). Más del 90% de los pulgones de las hojas se encontraron muertos al cabo de un día.



Ejemplo de Ensayo 7

En una cámara de vidrio (de 70 cm x 70 cm), 50 adultos de mosquito común del norte (Culex pipiens pallens) se expusieron a los humos producidos por una cualquiera de las bobinas obtenidas en el Ejemplo 44, que se había prendi  
5 do fuego por ambos extremos. En todos los casos, más del 80% de los mosquitos fueron abatidos en 20 minutos.

Ejemplo de Ensayo 8

En una cámara de vidrio (70 cm x 70 cm x 70 cm),  
10 50 moscas comunes adultas se expusieron a los humos genera dos por la composición insecticida fumigante obtenida en el Ejemplo 45, que se había colocado sobre una placa calentada eléctricamente. En 20 minutos, más del 80% de las moscas re  
sultaron abatidas.

15 Ejemplo de Ensayo 9

2 litros de una emulsión diluída (diluída 40.000 veces con agua) de cualquiera de los concentrados emulsifi cables obtenidos en los Ejemplos 41 y 47 se pusieron en un recipiente de poliestireno (de 23 cm x 30 cm y 6 cm de pro  
20 fundidad), en el interior del cual se pusieron en libertad 100 larvas plenamente desarrolladas de mosquito común del norte. Al día siguiente, más del 90% de las larvas se encon  
traron muertas.

Ejemplo de Ensayo 10

25 0,5 g de la composición granular obtenida en el Ejemplo 48 se vertieron en 10 l de agua contenidos en un cu bo de polietileno de 14 l. Pasado un día, se pusieron en li bertad en dicha agua 100 larvas plenamente desarrolladas de mosquito común del norte. Pasadas 24 horas, se encontraron  
30 muertas más del 90% de las larvas de mosquito.

23 JUN 1969

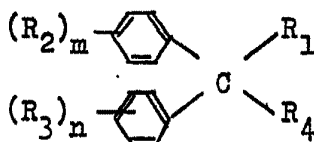
5 Esta solicitud que corresponde a la presentada en  
Japón, el 29 de Marzo de 1.969, bajo el N° 24144/69 y el 12  
de Abril de 1.969, bajo el N° 28414/69, se acoge a los be-  
neficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propie-  
dad Industrial.

REIVINDICACIONES

10

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

15 1.- Un procedimiento para preparar derivados de  
difenilmetano representados por la fórmula



20

donde  $R_1$  es  $-\text{OR}$ ,  $-\text{COOR}$  ó  $-\text{CH}_2\text{OR}$ , en las cuales R es propargilo o alilo;  $R_2$  y  $R_3$  son hidrógeno, un halógeno, un alcoholo o metilendioxi unido a dos átomos de carbono adyacentes entre sí en el anillo de benceno; cuando R es propargilo,  
25  $R_4$  es hidrógeno, un alcoholo,  $-\text{OR}'$ ,  $-\text{COOR}'$ ,  $-\text{CH}_2\text{OR}'$  ó  $\text{C}_6\text{H}_5\text{R}''$ ,

21.5.72

378007



23 JUN 1972



2.- Un procedimiento para preparar derivados de difenilmetano.

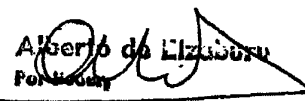
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

5

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

Madrid, 23 JUN. 1972

P.A.

  
Alberto de Lizasoain  
For. 10000

  
24.6.72  
AMC/

310-11