

378286

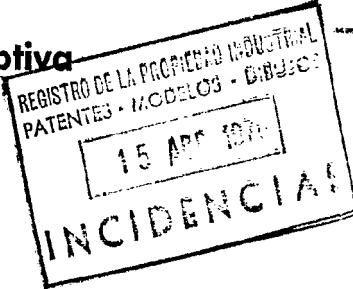
P. 44.386

POS-21128
Sumitomo

378286

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE C07 A01
SUBCLASE D N

Memoria descriptiva



15A



para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LTD.

entidad / ~~de nacionalidad~~ japonesa

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

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR ESTERES DE ACIDO CICLO-
PROPANOCARBOXILICO"

(Clase internacional C07d)

378286



El presente invento se refiere a nuevos ésteres de ácido ciclopropanocarboxílico y a un procedimiento para producir los nuevos ésteres de ácido carboxílico. Además, el invento se refiere a nuevos alcoholes furfurílicos que se pueden utilizar como materiales de partida para producir dichos ésteres, y a un procedimiento para producir los nuevos alcoholes furfurílicos. Además, el invento concierne a composiciones insecticidas que contienen dichos ésteres en calidad de un ingrediente activo.

5

Entre los insecticidas que se utilizan en el momento actual, ninguno puede compararse con los extractos de piretro incluyendo la piretrina o la aletrina sintética que es un homólogo de ésta, en el hecho de que se pueden utilizar sin reparos debido a su inocuidad para mamíferos y para el ganado a pesar de su efecto inmediato. Sin embargo, el extracto de piretro y sus homólogos son relativamente costosos, y tienen una utilización bastante limitada a pesar de su excelente utilidad.

10

15

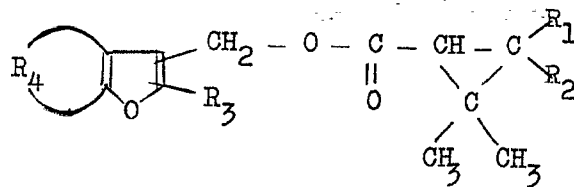
Después de estudiar la posibilidad de obtener nuevos ésteres eficaces, los inventores han encontrado un nuevo tipo de éster que es notablemente excelente en su actividad insecticida comparado con la piretrina arriba citada y sus homólogos antes citados, y es preparado con bajo costo. De este modo, se ha logrado desarrollar el presente invento.

20

25

De acuerdo con el presente invento, se proporcionan nuevos ésteres teniendo dichos ésteres la fórmula

30



5 en que R₁ representa hidrógeno o metilo; R₂ representa metilo, 2-metil-1-propenilo o 2-metoxi-carbonil-1-propenilo cuando R₁ es metilo; R₃ representa hidrógeno o metilo; y R₄ representa alcoholeno inferior que contiene o nó contiene un átomo de oxígeno o de azufre en su cadena carbonada.

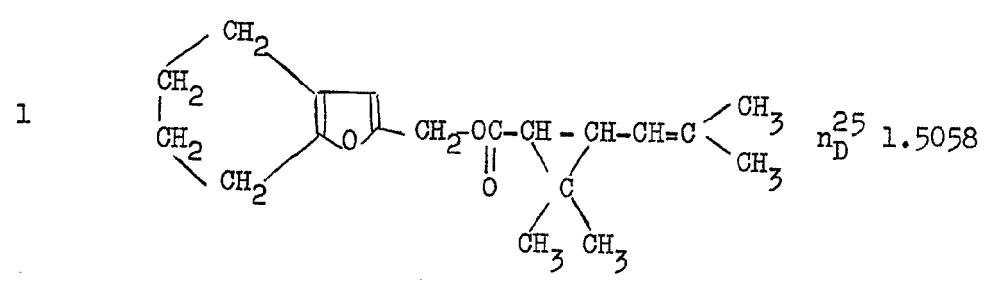
10 Se apreciará que los nuevos ésteres de fórmula (I) incluyen naturalmente isómeros ópticamente activos que aparecen debido al átomo de carbono asimétrico posiblemente presente en el resto de ácido carboxílico, tal como el radical d-trans-crisantemo-monocarboxílico.

15 Entre los ésteres representados por la fórmula (I), los especialmente útiles, que no son limitativos del presente invento, están enumerados a continuación:

Com-
puesto
Nº

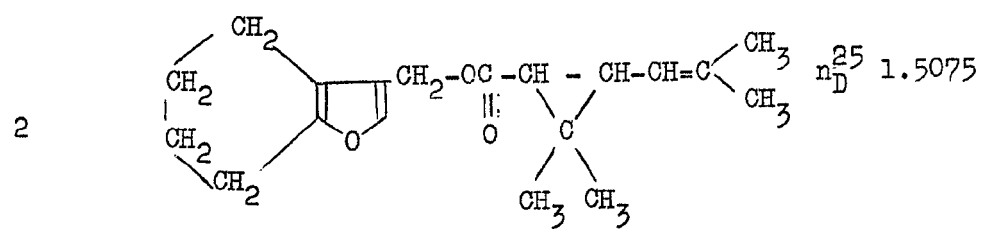
Estructura

20



25

Crisantemato de 4,5-tetrametilenfurfurilo



30

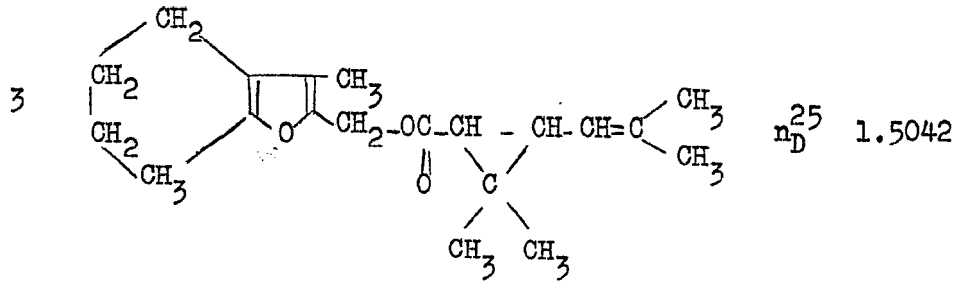
378286

15



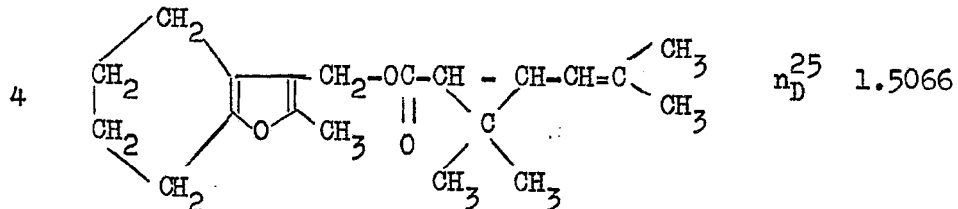
Crisantemato de 4,5-tetrametilen-3-furilmetilo

5



Crisantemato de 2-metil-4,5-tetrametilen-3-furilmetilo.

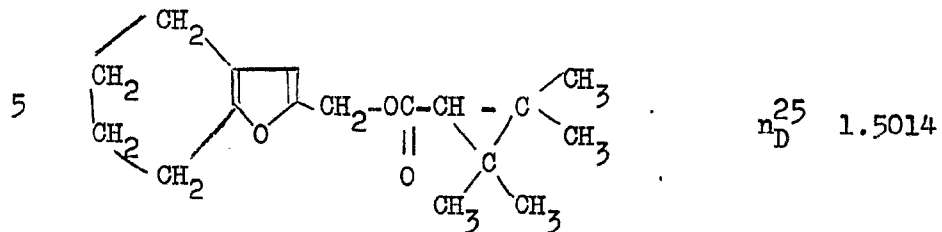
10



15

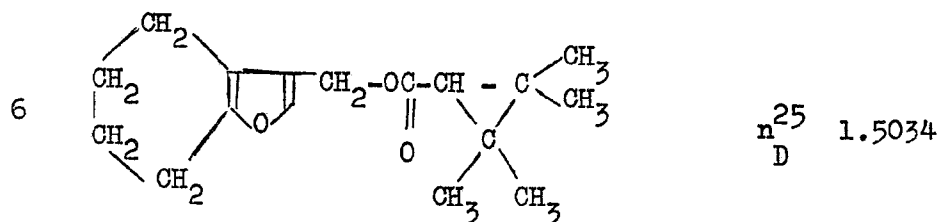
Crisantemato de 2-metil-4,5-tetrametilen-3-furilmetilo.

20



2,2,3,4-tetrametilciclopropanocarboxilato de 4', 5'-tetrametilenfurfurilo.

25



30

2,2,3,3-tetrametilciclopropanocarboxilato de 4', 5'-tetrametilen-3-furilmetilo.

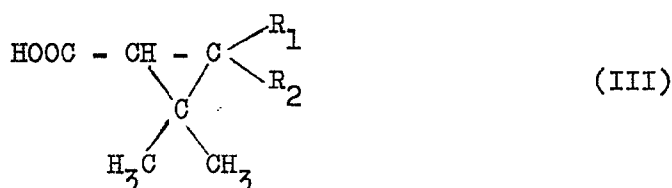


Los ésteres de fórmula (I) tienen excelente actividad para matar insectos, tales como moscas, mosquitos, cucarachas y similares, y pueden ser utilizados como composiciones insecticidas no solo en un amplio espectro de evitación de epidemias sino también para reprimir insectos perjudiciales a cereales almacenados, a la agricultura, especialmente a plantas de cosecha antes de su cosecha, a la horticultura doméstica, al cultivo en invernaderos y al envasado de alimentos, sin reparos, debido a su baja toxicidad.

Los ésteres de fórmula (I) han sido preparados por primera vez por los presentes inventores, y se obtienen con facilidad y con buen rendimiento, por ejemplo, por el método que comprende hacer reaccionar un derivado de furano representado por la fórmula



en que R_3 y R_4 son tal como se definen anteriormente y A representa hidroxilo, halógeno o tosiloxi, con un ácido ciclopropanocarboxílico de la fórmula



en que R_1 y R_2 son igual a como se definen anteriormente, o sus derivados reactivos, en la presencia de un agente auxiliar de reacción apropiado, si es necesario.

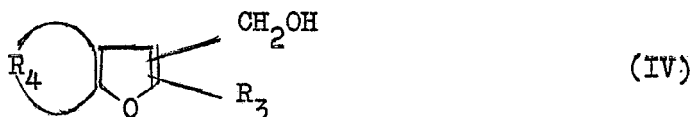
El derivado de furano de fórmula (II) utilizado en el método del presente invento es seleccionado en una

378286



relación tal como el otro reactivo, ácido ciclopropanocarboxílico y sus derivados reactivos de la fórmula (III) que le posibilite ser sometido a esterificación. Los derivados reactivos del ácido carboxílico de fórmula (III), significan correspondientes halogenuros de ácido, anhídridos de ácido, ésteres de alcohol inferior, o sales. La siguiente descripción explicará más particularmente el método de la preparación de los ésteres de ácido ciclopropanocarboxílico de fórmula (I) de acuerdo con el presente invento.

La primera realización del método consiste en obtener el éster buscado haciendo reaccionar, en calidad de derivado de furano un alcohol de la fórmula



en que R_3 y R_4 son tal como se definen anteriormente, con el ácido ciclopropanocarboxílico de fórmula (III), un halogenuro de ácido, anhídrido de ácido o éster de alcohol inferior del mismo. Cuando se utiliza el ácido propiamente dicho, la reacción es completada bajo condición de deshidratación. Así, la reacción puede llevarse a cabo en un disolvente inerte tal como benceno, éter de petróleo, que contiene un agente deshidratante tal como dicitclohexilcarbodiimida con o sin calentamiento.

Cuando se utiliza el halogenuro de ácido, la reacción se desarrolla bien a la temperatura ambiente en la presencia de una amina terciaria orgánica tal como piridina, trietilamina y similares, en calidad de agentes de eliminación de halogenuro de hidrógeno. El halogenuro de ácido utilizado puede ser cualquiera, pero se utiliza usualmente cloruros de ácido. En la reacción, la utilización de disol-

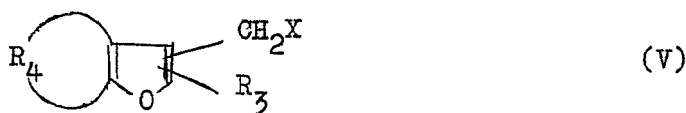


ventes es preferible para permitir que la reacción se desarrolle con facilidad, y se utiliza preferiblemente un disolvente inerte tal como benceno, tolueno y bencina de petróleo.

5 Cuando se utiliza el anhídrido de ácido como reactivo, la reacción puede desarrollarse bien sin ningún agente auxiliar de reacción a la temperatura ambiente, para formar el éster de fórmula (I) buscado. El calentamiento del sistema de reacción y la utilización de disolventes son favorables para permitir que la reacción se desarrolle con
10 facilidad, pero no son siempre indispensables.

Cuando se utiliza el éster de alcohol inferior en calidad de reactivo, la reacción se completa en la presencia de un catalizador básico tal como alcóxido de sodio
15 bajo condición de calentamiento, y se desarrolla con facilidad por la utilización de un disolvente inerte tal como benceno, tolueno y similares. Los ésteres de alcohol inferior preferibles utilizados en el presente método incluyen éster metílico, éster etílico, éster n-proílico, éster iso-
20 proílico y éster n-butílico del ácido ciclopropanocarboxílico de fórmula (III).

La segunda realización del procedimiento de acuerdo con el presente invento consiste en preparar el éster de fórmula (I) buscado, a partir de halogenuros de furilmetilo
25 de fórmula



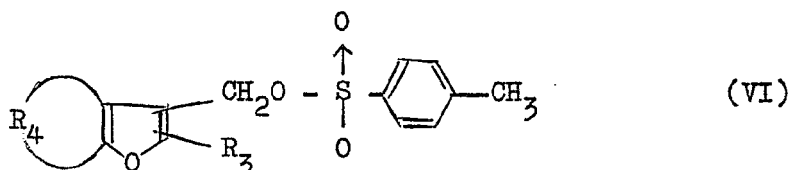
en que X es un átomo de halógeno, y R_3 y R_4 son tal como se definen anteriormente. El otro reactivo lo constituyen las
30 sales del ácido carboxílico de fórmula (III) con metales al



calinos o aminas terciarias, las cuales sales se pueden formar en la reacción añadiendo las bases correspondientes que forman dichas sales a la mezcla de reacción. La reacción se lleva a cabo preferiblemente en presencia de un disolvente inerte tal como benceno, acetona y similares a la temperatura del punto de ebullición de los disolventes o a una inferior, para permitir que se desarrolle la reacción. Entre los átomos de halógeno representados por X en la fórmula (V), son usuales en general los átomos de cloro o de bromo, pero opcionalmente se pueden seleccionar otros átomos de halógeno.

La tercera realización del método de acuerdo con el presente invento consiste en obtener el éster de fórmula (I) buscado a partir de furilmetil-tosilatos de fórmula

15



en que R_3 y R_4 son tal como se definen anteriormente.

20

En este caso, el otro reactivo es el mismo que se utiliza en la segunda realización, y las condiciones de reacción son también las mismas que allí se utilizan.

25

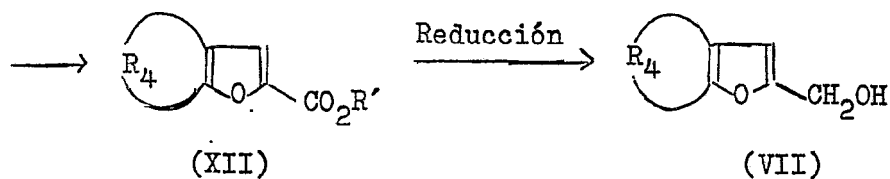
El ácido ciclopropanocarboxílico de fórmula (III) utilizado como reactivo de acuerdo con el presente invento puede ser preparado por procedimientos ya conocidos y, si es necesario, puede ser convertido en cada uno de los derivados reactivos de acuerdo con métodos bien conocidos.

30

Se apreciará bien que los ácidos carboxílicos de fórmula (III) y sus derivados pueden incluir isómeros ópticamente activos, tales como ácido d-trans-crisantémico y

378286

154



5 En la ecuación anterior, R_4 es tal como se define anteriormente y R' , R'' y R''' son grupos alcohilo inferior. El curso de síntesis de este invento se explica brevemente más abajo.

10 La alfa-hidroximetilencetona (IX) se obtiene sometiendo a formilación la metilencetona (VIII), de acuerdo con la formilación normal, es decir haciendo reaccionar la cetona (VIII) con un éster de alcohilo inferior de ácido fórmico en presencia de una base como agente de condensación, que se utiliza ampliamente en la reacción de Claisen,

15 tal como un alcóxido de metal alcalino, un hidruro de metal alcalino o una sal de metal alcalino en un disolvente orgánico anhidro exento de grupos carbonilo activos, tales como, por ejemplo, un disolvente orgánico inerte tal como éter, benceno, etc. y un disolvente orgánico polar tal como

20 un alcohol, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, etc.

 En segundo lugar, el enol-éter (X) puede ser producido por el procedimiento de esterificación normal en un medio neutro o básico. El procedimiento de esterificación comprende hacer reaccionar la cetona (IX) con un agente alcohilante tal como sulfato de dimetilo, yoduro de metilo, etc., en la presencia de un alcóxido de metal alcalino, o hacer reaccionar la cetona (IX) con diazometano. Sin embargo, el procedimiento utilizable del modo más apropiado consiste en hacer reaccionar la cetona (IX) con un ortoformiato de alcohilo inferior en la presencia de una cantidad ca-

25

30

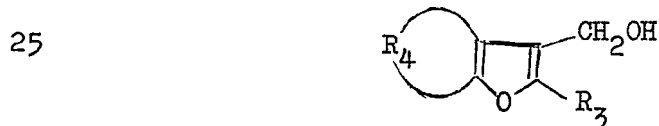


talítica de un ácido de un alcohol inferior. Un ejemplo del mismo está descrito en el artículo de E. Earl Royals y otros, J. Am. Chem. Soc., Vol. 75 página 2050.

5 El enol-éter (X) así obtenido es hecho reaccionar a continuación con una cantidad equimolar o mayor de un diazoacetato en presencia de un catalizador tal como sulfato de cobre anhidro, deseablemente a una temperatura dentro del margen de 100 a 200°C. Se supone que el compuesto (XI) se forma ya por la anterior reacción. La mezcla de
10 reacción es descompuesta a continuación térmicamente para formar el éster de ácido furancarboxílico (XII) en la presencia o ausencia de una cantidad catalítica de un ácido tal como ácido para-toluénsulfónico a una temperatura hasta de 200°C.

15 El éster (XII) es convertido a continuación con facilidad en el alcohol furfurílico (VII) por utilización de un compuesto de aluminio hidrogenado tal como hidruro de litio y aluminio, en un disolvente etéreo tal como éter dietílico, tetrahidrofurano, etc. El alcohol furfurílico (VII)
20 así obtenido es un compuesto comparativamente estable y puede ser purificado por destilación.

En segundo lugar, un procedimiento para producir alcoholes 3-furilmetílicos que tienen la fórmula

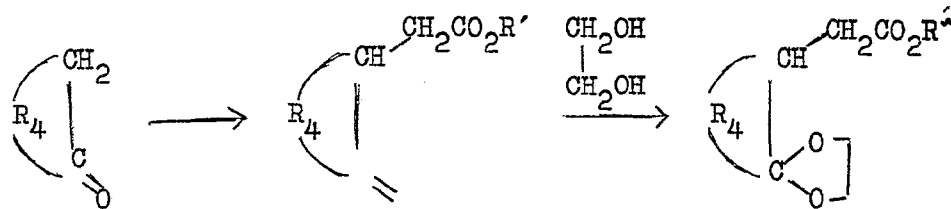


en que R_3 y R_4 son tal como se definen anteriormente, comprende el siguiente curso de síntesis:

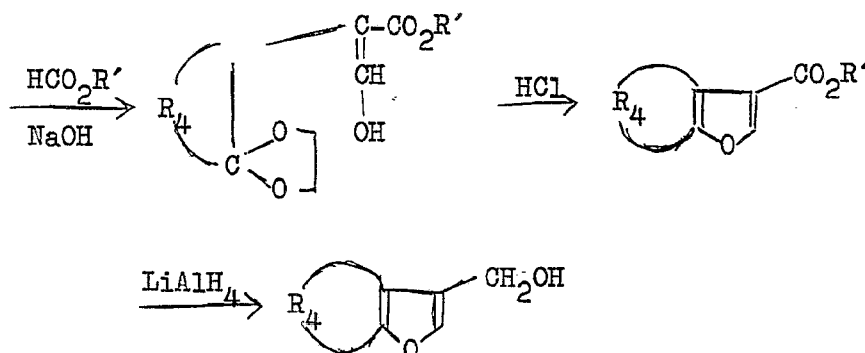
30



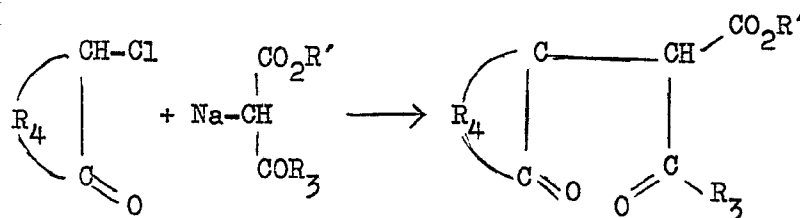
5



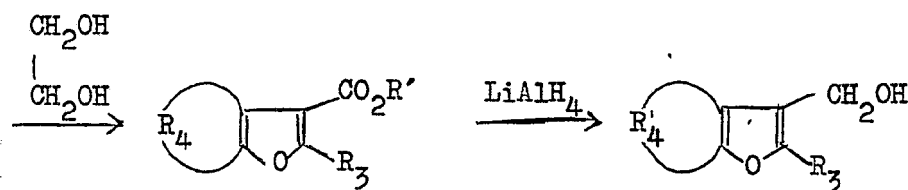
10



15



20



25

En las ecuaciones anteriores, R₃, R₄ y R' son tal como se definen anteriormente.

30

En la preparación de composiciones insecticidas, los nuevos ésteres de fórmula (I) pueden ser formulados a cualquier forma deseada de pulverizaciones oleosas, concentrados emulsificables, polvos para espolvorear, polvos humectables, aerosoles, tiras para mosquitos, fumigantes; grá



nulos, cebos y polvos para espolvorear o preparados sólidos atractivos, de acuerdo con métodos conocidos en la técnica, utilizando agentes auxiliares y/o vehículos para composiciones insecticidas normales.

5 Las composiciones insecticidas así formadas pueden ser aumentadas en cuanto a su actividad si se utilizan en mezcla con un agente sinérgico para piretroides tal como 3,4-metiléndioxi-6-propilbencilbutildietilenglicoleter (citado a continuación como "piperonilbutóxido"), 1,2-metilendioxi-4-(2-(octilsulfinil)-propil)-benceno (citado a
10 continuación como "sulfóxido"), 4-(3,4-metiléndioxifenil)-5-metil-1,3-dioxano (citado como sufroxano"), N-(2-etilhexil)-biciclo[2,2,1]hepta-5-eno-2,3-dicarboximida (citado a continuación como "MGK-264", nombre comercial registrado
15 de dicha imida producida por McRolin Gormley King Co.), N-(4-pentil)-ftalimida o n-propil-O-propargilfenilfosfonato (citado a continuación como NIA-16.388). Cuando los presentes compuestos son formulados a la forma de tiras para
20 mosquitos, la actividad puede ser aumentada por incorporación de un aditivo conocido para estas, tal como ácido tereftálico o isoftálico y butilhidroxitolueno (citado como "BHT"). Además, los presentes compuestos pueden ser formulados a la forma de composiciones para utilización universal incorporando otros ingredientes activos tales como pi-
25 retróides, por ejemplo extractos de piretro, aletrina, crisantemato de 3,4,5,6-tetrahidroftalimidometilo (citado a continuación como "Tetramethrin"), crisantemato de 5-bencil-3-furilmetilo; insecticidas clorados orgánicos, por ejemplo diclorodifenil-triclorometano (citado como "DDT"), hexacloruro de benceno (citado como "BHC") y metoxicloro; insecti-
30

378286

15 A



5 cidas organofosfóricos, por ejemplo 0,0-dimetil-0-(3-metil-4-nitrofenil)-fosforotioato (citado a continuación como "fenitrothion"), 0,0-dimetil-0-(2,2-diclorovinil)-fosfato (citado como "DDVP"); insecticidas del tipo de carbamato, por ejemplo 1-haftil-N-metilcarbamato y 3,4-xilil-N-metilcarbamato; u otros insecticidas, fungicidas, acaricidas, herbicidas, fertilizantes u otros productos químicos agrícolas.

10 El presente invento será ilustrado más particularmente por los siguientes ejemplos, que no deberán restringir el invento definido en las reivindicaciones anejas.

Ejemplos 1 a 9

Producción de los ésteres representados por la fórmula (I).

15 Los ésteres mostrados en la Tabla I fueron producidos por procedimientos normalizados, representados cada uno por A, B, C, D, E, y F, siguientes:

Procedimiento A: Una reacción de un alcohol con un halogenuro de ácido carboxílico.

20 0,05 moles de un alcohol fueron disueltos en tres veces su volumen de benceno seco. Se añadieron a la solución 0,07 moles de piridina. Por otra parte, 0,053 moles de un éster de ácido carboxílico fueron disueltos en tres veces su volumen de benceno seco. La solución así obtenida
25 fué añadida de una sola vez a la solución arriba mencionada, después de lo cual tuvo lugar una reacción exotérmica. Después que la solución hubo sido dejada reposar durante la noche en un recipiente cerrado herméticamente, se añadió una pequeña cantidad de agua para disolver el clorhidrato de piridina precipitado. La capa acuosa fué separa-
30



da, y luego la capa orgánica fué lavada con ácido clorhídrico acuoso al 5%, con una solución acuosa saturada de bicarbonato de sodio y con una solución acuosa saturada de sal, sucesivamente. Después que la capa orgánica hubo sido secada sobre sulfato de sodio anhidro, el benceno fué eliminado por destilación. El líquido remanente fué purificado por cromatografía sobre gel de sílice para obtener el producto final en forma de un aceite de color amarillo claro.

10 Procedimiento B: Una reacción (deshidratación) entre un alcohol y un ácido carboxílico.

Una solución de 0,05 moles de un alcohol en tres veces su volumen de benceno fué mezclada con una solución de 0,05 moles de un ácido carboxílico en tres veces su volumen de benceno. Se añadieron a esto 0,08 moles de dicitclohexilcarbodiimida. Después que la mezcla hubo sido dejada reposar durante la noche en un recipiente herméticamente cerrado, la mezcla fué calentada a reflujo durante 2 horas para completar la reacción. El mismo tratamiento posterior que en el método operativo normal A se llevó a cabo a continuación para obtener el producto final.

20 Procedimiento C: Una reacción de un alcohol con un anhídrido de ácido carboxílico.

0,05 moles de un alcohol fueron disueltos en tres veces su volumen de tolueno. Se añadieron a esto 0,055 moles de un anhídrido de ácido carboxílico sintetizado a partir del correspondiente ácido carboxílico y anhídrido acético. La mezcla fué hecha reaccionar a continuación durante 3 horas a 100°C. La mezcla de reacción fué enfriada y se añadió una solución acuosa al 10% de hidróxido de sodio

378286

15 A



a una temperatura de 10°C o menos, para neutralizar la mezcla. Un exceso del anhídrido de ácido y del ácido carboxílico formado por la reacción fué recuperado en forma de sal de sodio. El tratamiento posterior de la capa orgánica se llevó a cabo a continuación del mismo modo que en el método operativo normal A para obtener el éster deseado.

Procedimiento D: Una transesterificación entre un alcohol y un carboxilato de alcohol inferior.

0,05 moles de un alcohol y 0,06 moles de un carboxilato de etilo fueron disueltos en 5 veces su volumen de tolueno seco. Se añadieron 2 g de etóxido de sodio. Después, la mezcla fué calentada a reflujo con buena agitación durante 10 horas para completar la reacción. Se añadió cuidadosamente agua fría y la mezcla fué separada en una capa orgánica y en una capa acuosa. A continuación, se llevó a cabo el tratamiento posterior de la misma manera que en el método operativo normal A, para obtener el producto final.

Procedimiento E: Una reacción de un compuesto de halogenuro de metilo con un ácido carboxílico.

0,05 moles de un compuesto de halogenuro de metilo y 0,06 moles de un ácido carboxílico fueron disueltos en tres veces su volumen de acetona. La solución fué calentada a 15-20°C. Una solución de 0,08 moles de trietilamina en tres veces su volumen de acetona fué añadida gota a gota a la anterior solución, con agitación, en 1 hora. Después, la mezcla fué calentada a reflujo durante 2 horas para completar la reacción. Después que la mezcla de reacción hubo sido enfriada, el clorhidrato de trietilamina separado fué filtrado y la acetona fué eliminada del filtrado por destilación. Se añadieron al líquido remanente tres veces su vo-



lumen de benceno y el tratamiento posterior del líquido se llevó a cabo de la misma manera que en el método operativo normal A, para obtener el éster deseado.

Procedimiento F: Una reacción del tosilato de un alcohol con un carboxilato.

5

0,05 moles de un tosilato fueron disueltos en tres veces su volumen de acetona. 0,06 moles de carboxilato de sodio, sintetizado haciendo reaccionar el correspondiente ácido carboxílico con una cantidad equimolar de hidróxido de sodio en agua y separando por destilación el agua y evaporando el residuo hasta sequedad, fueron añadidos a la temperatura ambiente con buena agitación en 30 minutos. Después, la mezcla fué calentada a reflujo durante 30 minutos para completar la reacción. Después que la mezcla hubo sido enfriada, el material sólido separado fué eliminado por filtración y la acetona fué eliminada del filtrado por destilación. El residuo fué disuelto en tres veces su volumen de benceno. El tratamiento posterior de la solución se llevó a cabo a continuación de la misma manera que en el método operativo normal A para obtener el producto final.

10

15

20

Los resultados obtenidos llevando a cabo los métodos operativos normales arriba mencionados están mostrados en la siguiente tabla 1.

25

30

9.4.70

Tabla 1

Ester de ciclopropanocarboxilato obtenido		Método de producción	Acido o sus derivados	Derivado de furano	Acido o sus derivados	Nombre del compuesto	Rendimiento (%)	Indice de refracción	Análisis elemental (%)
Ejemplo No									
1	2-clorometil-4,5-tetrametilenfurano	E	Acido (+)-cis-trans-crisantemo-monocarboxílico		Acido (+)-cis-trans-crisantemo-monocarboxílico	Crisantemato de 4,5-tetrametilenfurilo	90	1,5058	Encontrado: 75,3 C, 8,8 H Calculado: 75,5 C, 8,7 H (como C ₁₉ H ₂₆ O ₃)
2	3-hidroximetil-4,5-tetrametilenfurano	C	Anhidrido de ácido (+)-cis-trans-crisantemo-monocarboxílico		Anhidrido de ácido (+)-cis-trans-crisantemo-monocarboxílico	Crisantemato de 4,5-tetrametilen-3-furilmetilo	85	1,5075	Encontrado: 75,2 C, 8,7 H Calculado: 75,5 C, 8,7 H (como C ₁₉ H ₂₆ O ₃)
3	Alcohol 3-metil-4,5-tetrametilenfurfurílico	A	Cloruro de ácido (+)-cis-trans-crisantemo-monocarboxílico		Cloruro de ácido (+)-cis-trans-crisantemo-monocarboxílico	Crisantemato de 3-metil-4,5-tetrametilenfurfurilo	87	1,5042	Encontrado: 75,7 C, 9,2 H Calculado: 75,9 C, 8,9 H (como C ₂₀ H ₂₈ O ₃)
4	2-metil-3-hidroximetil-4,5-tetrametilenfurano	A	Cloruro de ácido (+)-cis-trans-crisantemo-monocarboxílico		Cloruro de ácido (+)-cis-trans-crisantemo-monocarboxílico	Crisantemato de 2-metil-4,5-tetrametilen-3-furilmetilo	83	1,5066	Encontrado: 75,7 C, 9,2 H Calculado: 75,9 C, 8,9 H (como C ₂₀ H ₂₈ O ₃)



378286

Ejemplo No	Derivado de furano	Acido o sus derivados	Método de producción	Ester de ciclopropanocarboxilato obtenido			
				Nombre del compuesto	Rendimiento (%)	Indice de refracción	Análisis elemental C H
5	Alcohol 4,5-tetrametilenfurfurílico	Acido 2,2,3,3-tetrametilciclopropanocarboxílico	B	2,2,3,3-tetrametilciclopropanocarboxilato de 4,5-tetrametilenfurfurilo	87	1,5014	Encontrado: 73,8 8,9 Calculado: 73,9 8,8 (como C ₁₇ H ₂₄ O ₃)
6	3-tosiloximetil-4,5-tetrametilenfuran	2,2,3,3-tetrametilciclopropanocarboxilato de sodio	F	2,2,3,3-tetrametilciclopropanocarboxilato de 4,5-tetrametilen-3'-furfurilmetilo	83	1,5034	Encontrado: 73,5 9,1 Calculado: 73,9 8,8 (como C ₁₇ H ₂₄ O ₃)
7	Alcohol 4,5-tetrametilenfurfurílico	2,2,3-trimetilciclopropanocarboxilato de etilo	D	2,2,3-trimetilciclopropanocarboxilato de 4,5-tetrametilenfurfurilo	84	1,5031	Encontrado: 72,8 8,8 Calculado: 73,3 8,5 (como C ₁₆ H ₂₂ O ₃)
8	Alcohol 4,5-tetrametilenfurfurílico	Cloruro de ácido (+)-trans-trans-pirétrico	A	Piretrato de 4,5-tetrametilenfurfurilo	91	1,5166	Encontrado: 69,2 7,8 Calculado: 69,3 7,6 (como C ₂₀ H ₂₆ O ₅)
9	3-hidroximetil-4,5-tetrametilenfuran	Acido (+)-trans-trans-pirétrico	B	Piretrato de 4,5-tetrametilen-3-furfurilmetilo	87	1,5190	Encontrado: 68,9 7,8 Calculado: 69,3 7,6 (como C ₂₀ H ₂₆ O ₅)



378286

Ejemplo No	Derivado de furano	Acido o sus derivados	Método de producción	Ester de ciclopropanocarboxilato obtenido			
				Nombre del compuesto	Rendimiento (%)	Indice de refracción	Análisis elemental C H
10	Alcohol 4,5,6,7-tetrahidro-5-oxabenzofuril-2-metilico	Cloruro de ácido (+)-cis.trans-crisantemo-mono-carboxílico	A	Crisantemato de 4,5,6,7-tetrahidro-5-oxa-benzofuril-2-metilo	93	1,5127	Encontrado: 70,1 7,9 Calculado: 71,0 8,0 (como C ₁₈ H ₂₄ O ₄)
11	Alcohol 4,5,6,7-tetrahidro-5-oxabenzofuril-2-metilico	Cloruro de ácido 2,2,3,3-tetraetil-ciclopropano-carboxílico	A	2,2,3,3-tetraetil-ciclopropano-carboxilato de 4,5,6,7-tetrahidro-5-oxa-benzofuril-2-metilo	91	1,5083	Encontrado: 68,1 7,9 Calculado: 69,0 7,9 (como C ₁₆ H ₂₂ O ₄)
12	Alcohol 4,5,6,7-tetrahidro-6-oxa-benzofuril-2-metilico	Cloruro de ácido (+)-cis.trans-crisantemo-mono-carboxílico	A	Crisantemato de 4,5,6,7-tetrahidro-6-oxa-benzofuril-2-metilo	94	1,5133	Encontrado: 71,1 7,8 Calculado: 71,0 8,0 (como C ₁₈ H ₂₄ O ₄)





Los siguientes ejemplos 13 a 16 ilustran la producción de los nuevos furancarboxilatos y alcoholes furfúricos de acuerdo con el presente invento.

Ejemplo 13

5 La mezcla de 71 g de alfa-etoximetilenciclohexa-
 nona y 148 g de diazoacetato de etilo fué añadida gota a
 gota a un matraz calentado a 120°C que contenía una canti-
 dad catalítica de sulfato de cobre anhidro y parafina lí-
 quida en una corriente de nitrógeno. La temperatura fué
 10 aumentada a 160°C por el calor generado como resultado de
 la reacción. Esta temperatura fué mantenida durante la adi-
 ción gota a gota. Después que se hubo completado la adición
 gota a gota, el líquido de color pardo claro fué filtrado
 para eliminar el sulfato de cobre, A continuación, el líqui-
 15 do fué destilado por utilización de una bomba de elevado va-
 cío, a 0,1 mm de Hg, para recuperar fracciones hasta de
 130°C. Se añadió una cantidad catalítica de ácido para-to-
 luensulfónico a las fracciones, las cuales a continuación
 fueron rectificadas. Así, como fracción previa se obtuvie-
 20 ron 18 g de 3,4-tetrametilén-2-furancarboxilato de etilo
 con un punto de ebullición de 78-81°C/0,1 mm de Hg, y cris-
 talizaron con un p. de f. 56 a 57°C y un I.R. ν ^{mujol} _{máx} de
 1.715, 1.607 y 1.540 cm^{-1} , y se obtuvieron 22 g del 4,5-te-
 trametilén-2-furancarboxilato de etilo buscado con un punto
 25 de ebullición de 81-82°C/0,1 mm de Hg, y un I.R. ν ^{puro} _{máx}
 1.730, 1.615 y 1.538 cm^{-1} .

Ejemplo 14

1,5 g de hidruro de litio y aluminio fueron aña-
 didos a 200 ml de éter anhidro. A la mezcla se añadió gota
 30 a gota una solución de 18 g del éster obtenido en el Ejem-

378286



plo 13 en 50 ml de éter anhidro.

Después que se hubo completado la adición gota a gota, la mezcla fué añadida gota a gota a la mezcla de 50 ml de una solución saturada de sal de Rochelle y 20 ml de agua helada, para descomponer el complejo de aluminio. El producto fué extraído con éter, fué lavado con una solución salina acuosa saturada y fué secada sobre sal de Glauber. Después que el disolvente hubo sido separado por destilación, se obtuvieron por destilación 12,7 g de alcohol 4,5-tétrametilén-2-furfurílico. El producto tenía un punto de ebullición de 82°C/0,3 mm de Hg, un índice de refracción de $n_D^{25} = 1,5235$ y un I.R. $\nu_{\text{máx}}^{\text{puro}}$ de 3600-3100, 1560, 1443, 998 y 915 cm^{-1} .

Ejemplo 15.

Similarmente al Ejemplo 13, se hicieron reaccionar 30 g de alfa-etoxi-metilén-4-oxa-ciclohexanona con 50 g de diazoacetato de metilo. El líquido de color pardo negro así obtenido fué cromatografiado sobre una columna de alúmina de 2 cm x 30 cm y fué eluido con el disolvente mezclado de hexano 10:acetato de etilo 1. Después de evaporación del disolvente, la fracción principal dió un sólido cristalino que fué recristalizado en éter-hexano. Se obtuvieron 6 g de 4,5,6,7-tetrahidro-5-oxa-benzofurán-2-carboxilato de metilo, que fundían a 45-47°C. I.R. $\nu_{\text{máx}}^{\text{nujol}}$: 1720, 1622 y 1537 cm^{-1} .

Ejemplo 16.

Similarmente al Ejemplo 14, 5,5 g de 4,5,6,7-tetrahidro-5-oxa-benzofuran-2-carboxilato de metilo fueron reducidos con hidruro de litio y aluminio en éter, y el complejo de aluminio fué descompuesto con solución de sal de



Rochelle. La extracción con éter y la evaporación proporcionaron 4 g de alcohol 4,5,6,7-tetrahidro-5-oxa-benzofuril-2-metilico en forma de un líquido con $n_D^{25} = 1,5410$.

5 La preparación y el efecto de las composiciones de acuerdo con el presente invento están ilustradas por los siguientes ejemplos y ejemplos de ensayo.

Los compuestos están indicados por el número de compuesto arriba mencionado.

Ejemplo 17.

10 0,05 partes de cada uno de los compuestos (1) y (2) de acuerdo con el presente invento fueron disueltas en queroseno blanco y el conjunto fué completado hasta 100 partes. De este modo, se obtuvieron soluciones oleosas al 0,05%.

15 Ejemplo 18.

0,1 partes de cada uno de los compuestos (3), (4), (5) y (6) de acuerdo con el presente invento fueron disueltas en queroseno blanco. El conjunto fué completado hasta 100 partes. De este modo, se obtuvieron soluciones oleosas al 0,1%.

20

Ejemplo 19.

0,05 partes de phtaltrin y 0,5 partes de sulfóxido fueron añadidas a 0,05 partes del compuesto (1) de acuerdo con el presente invento. La mezcla fué disuelta en queroseno blanco y el conjunto fué completado hasta 100 partes. De este modo, se obtuvo una solución oleosa.

25

Ejemplo 20.

0,5 partes de piperonilbutóxido fueron añadidas a 0,1 partes de cada uno de los compuestos (3), (4), (5) y (6), de acuerdo con el presente invento. La mezcla fué di-

30

378286



suelta en queroseno blanco. El conjunto fué completado hasta 100 partes. De este modo, se obtuvieron soluciones oleosas.

Ejemplo 21.

5 0,25 partes de extracto de piretro, que contenían 20% de piretrina, y 0,2 partes de piperonilbutóxido fueron añadidas a 0,05 partes del compuesto (2) de acuerdo con el presente invento. La mezcla fué disuelta en queroseno blanco. El conjunto fué completado hasta 100 partes para obtener una solución oleosa.

10

Ejemplo 22.

30 partes de safroxano, 10 partes de Sorpol SM 200 (marca comercial registrada de Toho Kagaku Co.) y 50 partes de xileno fueron añadidas a 10 partes de cada uno de los compuestos (1) y (2). El conjunto fué bien agitado a continuación para formar una solución. De este modo, se obtuvieron concentrados emulsificables.

15

Ejemplo 23.

0,6 g de cada uno de los compuestos (1) en la forma de compuesto d-trans y el compuesto (5) de acuerdo con el presente invento fueron disueltos en 20 ml de metanol. La solución fué mezclada íntimamente con 99,4 g de un vehículo de tiras para mosquitos, obtenido mezclando polvo tabú, orujo y serrín de madera en una proporción de 3:5:1, con mezclado uniforme. Después que el metanol hubo sido evaporado, se añadieron 150 ml de agua. El conjunto, a continuación, fué bien amasado, configurado y secado. De este modo se obtuvieron tiras para mosquitos al 0,6%.

20

25

Ejemplo 24.

30 0,2 partes del compuesto (1) de acuerdo con el



presente invento, 1,0 partes de extracto de piretro que
contenía 20% de piretrina, 0,5 partes de Sumithion, 6,5
partes de xileno y 6,8 partes de queroseno desodorizado
fueron mezcladas y disueltas. La solución fué cargada en
5 un recipiente para aerosoles. Después que se hubo instala-
do una válvula, se cargaron 85 partes de un agente pro-
pulsor (gas de petróleo licuado) dentro del recipiente a
través de dicha válvula. De este modo, se obtuvo un aereo-
sol.

10 Ejemplo 25.

Se mezclaron 0,25 partes del compuesto (2) de
acuerdo con el presente invento, 0,25 partes de chrysron,
12,5 partes de queroseno desodorizado, 1 parte de un agen-
te emulsificante, Atmos 300 (marca comercial registrada de
15 Atlas Chemical Industries Inc.). Se añadieron 50 partes de
agua pura, y el conjunto fué emulsificado a continuación.
La emulsión fué cargada en un recipiente para aerosoles
junto con 35 partes de una mezcla 3:1 de butano desodori-
zado y propano desodorizado. De este modo, se obtuvo un
20 aerosol a base de agua.

Ejemplo 26.

0,2 partes del compuesto (5) de acuerdo con el
presente invento, 0,2 partes de phtalthrin, 2 partes de
NIA-16.388, 7 partes de xileno y 5,6 partes de queroseno
25 desodorizado fueron mezcladas y disueltas. El mismo trata-
miento que en el ejemplo 24 proporcionó un aerosol.

Ejemplo 27.

A 0,2 g del compuesto (6) de acuerdo con el pre-
sente invento se añadieron 0,1 g de aletrina. La mezcla
30 fué disuelta en una cantidad apropiada de cloroformo. La

378286



solución fué adsorbida uniformemente sobre la superficie de una lámina de amianto de 2,5 cm x 1,5 cm x 0,3 mm (grueso) sobre la cual se pegó otra lámina de amianto del mismo tamaño. De este modo, se obtuvo una composición insecticida de fumigación sobre un soporte fibroso para ser calentada eléctricamente. El soporte fibroso puede ser no solo dicha lámina de amianto sino también cualquier otro material que tenga un efecto similar, tal como una hoja de pasta de madera.

5

Ejemplo 28.

Una parte de cada uno de los compuestos (1) y (2) de acuerdo con el presente invento fueron disueltos en 20 partes de acetona. A la solución, se añadieron 99 partes de tierra de diatomeas de malla 300. El conjunto fué mezclado a fondo con agitación en una máquina amasadora. A continuación, la acetona fué evaporada para obtener un producto de polvo para espolvorear.

15

Ejemplo 29.

A 5 partes del compuesto (1) de acuerdo con el presente invento se añadieron 15 partes de piperonilbutóxido y después 5 partes de Toyolignin CT (marca comercial registrada de Toyo Boseki K.K.) y 75 partes de GSM Clay (marca comercial registrada de Mikuraito Kogyo K.K.). El conjunto fué mezclado a fondo con agitación en una máquina amasadora. A la mezcla se añadió 10% de agua y el conjunto fué agitado adicionalmente. La mezcla fué configurada en gránulos con una máquina granuladora, y después fué seca-
da en aire para obtener un producto granulado.

20

25

Ejemplo 30.

25 partes del compuesto (1) de acuerdo con el pre

30



sente invento fueron bien mezcladas con 5 partes de Sorpol SM-200. A la mezcla se añadieron 70 partes de talco de malla 300. El conjunto fué mezclado a fondo a continuación, con agitación, en una máquina amasadora, para obtener un polvo humectable.

El efecto insecticida de las composiciones del presente invento así obtenidas está ilustrado por los siguientes ejemplos de ensayo.

Ejemplo de ensayo 1.

La actividad insecticida de cada una de las soluciones oleosas obtenidas en los ejemplos 17, 18 y 20 fué determinada por el método del tablero giratorio de Campbell [Soap and Sanitary Chemicals, volumen 14, número 6, página 119 (1938)], utilizando un grupo de aproximadamente 100 adultos de mosca doméstica. Las moscas fueron expuestas a pulverización hacia abajo de 5 ml de cada una de las soluciones oleosas durante 10 minutos. Después, las moscas fueron retiradas, alimentadas y dejadas reposar en un termotato a 27°C. Después de 24 horas se observó el número de muertes entre ellas y se calcularon los valores de mortalidad. Los resultados están mostrados en la tabla 2.

378286

15 ABR



Tabla 2

Ejemplo Nº	Composición	Mortalidad (%)
5	17 (solu- ción oleo sa) Que contiene 0,05% del compues- to (1) del presente invento	95
	" Que contiene 0,05% del compues- to (2) del presente invento	97
	18 (solu- ción oleo sa) Que contiene 0,1% del compuesto (3) del presente invento	84
	" Que contiene 0,1% del compuesto (4) del presente invento	88
10	" Que contiene 0,1% del compuesto (5) del presente invento	82
	" Que contiene 0,1% del compuesto (6) del presente invento	85
	20 (solu- ción oleo sa) Que contiene 0,1% del compuesto (3) del presente invento y 0,5% de piperonilbutóxido	98
15	" Que contiene 0,1% del compuesto (4) del presente invento y 0,5% de piperonilbutóxido	95
	" Que contiene 0,1% del compuesto (5) del presente invento y 0,5% de piperonilbutóxido	96
	" Que contiene 0,1% del compuesto (6) del presente invento y 0,5% de piperonilbutóxido	100
20	- Que contiene 0,1% de una solu- ción oleosa de aletrina	54
	- Que contiene 0,1% de solución oleosa de piretrina	79

25

Ejemplo de ensayo 2.

30

Aproximadamente 50 adultos de mosca doméstica fueron liberados en una cámara cúbica de vidrio de (70 cm)³ y 0,7 ml de cada una de las soluciones oleosas obtenidas en los Ejemplos 19 a 21 fueron pulverizados mediante un frasco atomizador de vidrio a una presión de 1,4 kg/cm².



En el espacio de 10 minutos fueron abatidas 90% o más de las moscas. Adicionalmente, 90% o más de los insectos abatidos estaban muertos al día siguiente.

Ejemplo de ensayo 3.

5 Aproximadamente 50 adultos de mosquito doméstico del norte fueron liberados en una cámara cúbica de vidrio de $(70 \text{ cm})^3$ y 1 g de cada uno de las tiras para mosquitos obtenidas en el Ejemplo 23, que habían sido inflamadas en sus dos extremos, fue colocado en la parte central del fondo de la cámara de vidrio. El efecto de abatimiento de los mosquitos fué observado en función del intervalo de tiempo. En el espacio de 20 minutos, 80% o más de los insectos fueron abatidos en el caso de cualquiera de las tiras para mosquitos.

15 Ejemplo de ensayo 4.

La actividad insecticida de cada uno de los aerosoles obtenidos en los ejemplos 24, 25 y 26 contra adultos de mosca doméstica fué determinada por el método de ensayo del aerosol utilizando la cámara de Peet-Grady [tal como se describe en "Soap and Chemical Specialities Blue Book (1965)]⁷. Los resultados están mostrados en la Tabla 3.

Tabla 3

Composición	Cantidad pulverizada (g/1000 l)	Abatimiento (%)			Mortalidad (%)
		5 min.	10 min.	15 min.	
25 Aerosol del Ejemplo 24	78,4	22	67	92	85
Aerosol a base de agua del Ejemplo 25	89,6	14	58	90	81
30 Aerosol del Ejemplo 26	86,8	25	70	96	90

378286

5 AB



Ejemplo de ensayo 5.

5 Aproximadamente 50 adultos de mosquito doméstico del norte fueron liberados en una cámara cúbica de vidrio de (70 cm)³. La composición de fumigación caliente del presente invento fué colocada sobre una placa de calefacción eléctrica, para calentarla y fumigarla. En el espacio de 20 minutos, 90% o más de los insectos habían sido abatidos.

Ejemplo de ensayo 6.

10 La pared de un disco o plato de Petri de vidrio profundo que tenía un diámetro interno de 14 cm y una altura de 7 cm, fué recubierta con manteca excepto aproximadamente 1 cm desde el fondo. Cada uno de los polvos para espolvorear obtenidos en el Ejemplo 28 fué esparcido uniformemente sobre la superficie del fondo del disco en una
15 cantidad de 2 g/m².

10 adultos de cucaracha germánica fueron liberados en el disco y fueron puestos en contacto con el polvo para espolvorear durante 20 minutos. En todos los casos, después de un día, 80% o más de las cucarachas fueron abatas,
20 y después de 3 días 90% o más de los insectos fueron muertos.

Ejemplo de ensayo 7.

10 litros de agua fueron introducidos en una bolsa de polietileno de 14 litros, en la cual se esparcieron
25 3 g de los gránulos obtenidos en el Ejemplo 29. Después de un día, aproximadamente 100 larvas (última fase) de mosquitos domésticos del norte fueron liberados en la bolsa, y se observó la muerte de los insectos. En el espacio de 24 horas, 90% o más de las larvas estaban muertas.

30

Ejemplo de ensayo 8.



5 A una maceta de Wagner 1/50.000 se trasplantó una planta de arroz que había crecido durante 45 días - después de la siembra. Un líquido obtenido diluyendo cada uno de los concentrados emulsificables del Ejemplo 22 con agua hasta 200 veces su volumen, y un líquido obtenido diluyendo el polvo humectable del Ejemplo 30 con agua hasta 300 veces su volumen, fueron pulverizados en una cantidad de 10 ml por maceta. La planta de arroz fué cubierta con una tela metálica. Aproximadamente 50 adultos de pulgón de hoja de arroz verde fueron liberados en la cámara. Después de 1 día, 80% o más de los insectos estaban muertos.

10 La presente solicitud, que corresponde a las - presentadas en Japón el 8 de abril de 1.969, bajo el N° 27.531/69; 10 de abril de 1.969, bajo el N° 27.914/69 y 12 de mayo de 1.969, bajo el N° 36.751/69, se acoge a -- los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

- R E I V I N D I C A C I O N E S -
=====

25

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

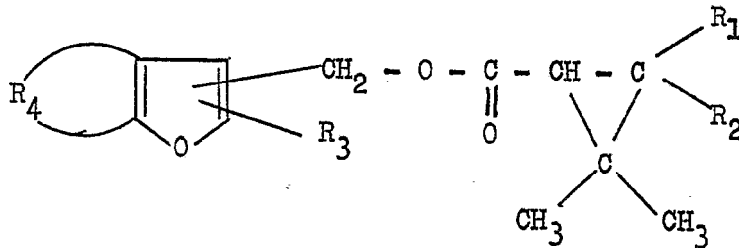
30

378286



1.- Un procedimiento para producir ésteres -
de ácido ciclopropanocarboxílico representados por la --
fórmula

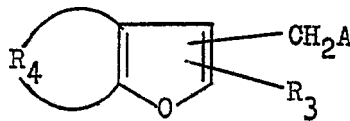
5



10

en que R_1 representa hidrógeno o metilo; R_2 representa
metilo, 2-metil-1-propenilo ó 2-metoxycarbonil-1-prope--
nilo cuando R_1 es hidrógeno, y R_2 representa metilo - -
cuando R_1 es metilo; R_3 representa hidrógeno o metilo,--
y R_4 representa un radical alcohileno inferior que con--
tiene o no contiene átomos de oxígeno o de azufre en su
cadena hidrocarbonada, teniendo el grupo alcohileno - -
hasta 4 átomos de carbono, que comprende hacer reaccio--
nar un derivado de furano representado por la fórmula

20



25

en que R_3 y R_4 son tal como se define anteriormente - -
y A representa hidroxilo, halógeno o tosiloxi, con un --
ácido ciclopropanocarboxílico representado por la fórmu--
la

30

378286



en que R_1 representa hidrógeno o metilo; R_2 representa metilo, 2-metil-1-propenilo ó 2-metoxi-carbonil-1-propenilo cuando R_1 es hidrógeno y R_2 representa metilo cuando R_1 es metilo; R_3 representa hidrógeno o metilo; y

5 R_4 representa un radical alcohileno inferior que contiene o no contiene átomos de oxígeno o de azufre en su cadena hidrocarbonada, teniendo el grupo alcohileno hasta 4 átomos de carbono, en calidad de ingrediente activo, con un vehículo inerte.

10 5.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la composición se prepara bajo cualquier forma de concentrado emulsificable, polvo humectable, solución oleosa, polvo para espolvorear, gránulos, aerosoles, tiras para mosquitos, o agentes

15 de fumigación.

6.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en que se añaden además uno o más agentes sinérgicos seleccionados del grupo que consiste en 3,4-metiléndioxi-6-propil-bencilbutildietilenglicoléter,

20 1,2-metilendioxi-4- $\left[\begin{array}{c} \diagup \\ 2 \end{array} \right]$ -(octilsulfinil)-propil $\left[\begin{array}{c} \diagdown \\ 7 \end{array} \right]$ -benceno, 4-(3,4-metilendioxifenil)-5-metil-1,3-dioxano, N-(2-etilhexil)-biciclo- $\left[\begin{array}{c} \diagdown \\ 2,2,1 \end{array} \right]$ hepta-5-eno-2,3-dicarboximida, N-(4-pentil)-ftalimida y O-n-propil-O-propargil-fenilfosfonato.

25 7.- Un procedimiento de acuerdo con la rei-

6.7.72
MCM

A handwritten signature in dark ink, consisting of several loops and a long tail, located at the bottom left of the page.



vindicación 4 en el que la composición se prepara en forma de tira para mosquitos y contiene además uno o más aditivos seleccionados del grupo que consiste en ácido tereftálico, ácido isoftálico y BHT.

5 8.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que se añaden además uno o más de otros insecticidas de ésteres de ácidos ciclopropanocarboxílico, insecticidas de compuestos clorados orgánicos, insecticidas de compuestos de fósforo orgánicos, insecti-
10 `cidas de carbamatos, fungicidas, acaricidas, herbicidas y fertilizantes.

9.- Un procedimiento para producir ésteres de ácido ciclopropanocarboxílico.


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

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

Madrid, 14 JUL. 1972

P.A.

Antonio de Lizaburu
Pr. 1972



6.7.72
MCM