

CASE 5-7509/1+2/=

402748



402748

402748

P A T E N T E Int. Cl. 2: C07C 11/00 IN

D E

I N V E N C I O N

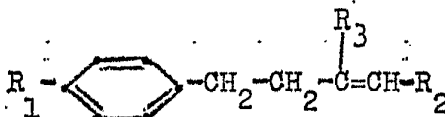
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS DERIVADOS DE ACIDO 4-FENIL-2-METIL-1-BUTEN-1-CARBOXILICO", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza)

= . . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento son nuevos derivados de ácido 4-fenil-2-metil-1-buten-1-carboxílico, su preparación y su empleo para influir en el desarrollo de los insectos.

5. Los nuevos compuestos corresponden a la fórmula



(I)

en la que

10. R_1 significa un radical de fenilo, fenoxilo, feniltio o ciclohexilo, eventualmente substituido por halógeno, nitro, alquilo y/o al-

POOR QUALITY



coxilo, o un radical de fenilo o ciclohexilo ligado por medio de un miembro puente de alquileo, alquilendioxilo o alquilentio;

- 5. R_2 significa ciano, carbamoilo o un radical de alcoxicarbonilo, alqueniloxicarbonilo, alquinoxiloxicarbonilo, alquilcarbamoilo o dialquilcarbamoilo;

y

R_3 significa hidrógeno o alquilo.

- 10. Por miembro puente de alquileo, alquilenoxilo o alquilentio debe entenderse un radical, lineal o ramificado, con 1 a 4 átomos de carbono, en particular un radical de $-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-O-$, $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-S-$, $-CH_2-CH_2-S-$ o $-CH_2-CH_2-CH_2-$.

- 15. En el caso de los radicales de alquilo y alcoxi- lo se trata de radicales inferiores con 1 a 5 átomos de carbono; por ejemplo, de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, butilo terciario, n-pentilo, isoamilo, metoxilo, etoxilo, propoxilo, isopropoxilo, n-butoxilo, n-pentoxilo, isoamiloxilo, etc.

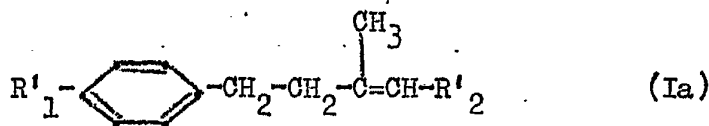
Por halógeno debe entenderse flúor, cloro, bromo y yodo, pero sobre todo cloro y bromo.

- 25. La porción alqueniloxílica o alquinoxiloxílica de un radical de alqueniloxi- o alquinoxiloxi-carbonilo contiene de 3 a 6, y preferentemente de 3 a 4, átomos de carbono.

Ejemplos de tales radicales son, entre otros, aliloxi-, metaliloxi-, crotiloxi- y propargiloxi-carbonilo.

Particular importancia tienen los compuestos de la fórmula

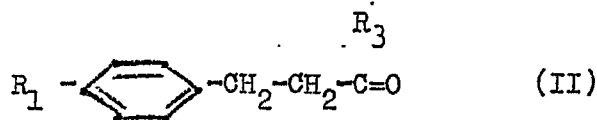
402748



en la que

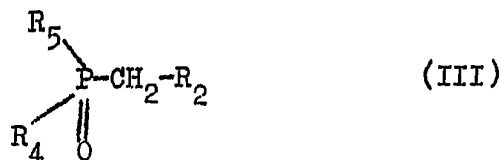
5. R'_1 significa un radical de fenoxilo o feniltio, eventualmente substituído por alquilo de $C_1 - C_4$, y
- R'_2 significa metoxi-, etoxi-, isopropoxi-, aliloxi-, propargiloxi- o dietil-carbamoilo.

10. Las materias activas de la fórmula I se preparan de manera ya conocida, haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula



en la que

15. R_1 y R_2 tienen el mismo significado que se les atribuye en la fórmula I, con un éster de ácido fosfónico de la fórmula



20.

en la que

- R_4 y R_5 significan cada uno alcóxilo de $C_1 - C_4$, mientras que
25. R_2 tiene el mismo significado que se le ha atribuído para la fórmula I, en presencia de una base.

402748



En calidad de bases entran en cuenta los alcoholatos, las amidas o los hidróxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos, lo mismo que las aminas fuertemente básicas.

5. El procedimiento se lleva a cabo en disolventes y diluentes inertes respecto a los participantes de la reacción; por ejemplo, en hidrocarburos aromáticos, como benceno, tolueno o xileno; en alcoholes, como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanoles o glicoles; éteres, como el éter diisopropílico, el tetrahidrofurano, el dioxano o las amidas N,N-dialquiladas, como las dialquilformamidas; N-metilpirrolidona, sulfóxidos, etc.

10. Las temperaturas para la reacción se hallan en el intervalo de 0° a 150° C, pero preferentemente en el intervalo de 20° a 80° C.

15. Las materias de partida de la fórmula (II) pueden prepararse, por ejemplo, por el procedimiento descrito en J.A.C.S. 80, 5524 y sig. (1958). Al preparar los compuestos de la fórmula I se forman los dos isómeros geométricos posibles. Los compuestos aquí descritos constituyen en parte mezclas de estos isómeros, tales como las que se presentan en la síntesis.

20. Las materias activas de la fórmula I sirven para combatir los parásitos de las plantas, de la higiene y de las provisiones. Al contrario de la mayoría de los insecticidas conocidos hasta ahora, que actuando de venenos por contacto o por ingestión matan, incapacitan o ahuyentar los animales, las materias activas de la fórmula I influyen en su sistema hormonal. Así, por ejemplo, en los in-

25.

- 5 -
402748



sectos se perturba la muda de adultos (hemimetábolos), la transformación en imago (en los holometábolos), la puesta de huevos desarrollables y el desarrollo de los huevos normales puestos. Se interrumpe la sucesión de las generaciones. Para los animales de sangre caliente, los derivados de ácido-carboxílico son prácticamente atóxicos. Además, estos compuestos se desintegran con facilidad, por lo que queda excluída la acumulación.

10. Los nuevos derivados de ácido buten-carboxílico pueden utilizarse sobre todo para combatir a los siguientes parásitos de las plantas, las provisiones y la higiene:

Orthoptera

Acrídidæ

Gryllidæ

Blattidæ

15. Isoptera

Kalotermitidæ

Hemiptera

Miridæ

Piesmidæ

Lygaeidæ

Pyrrhocoridæ

20.

Pentatomidæ

Cimicidæ

Reduviidæ

Jassidæ

Eriosomatidæ

25.

Lecanidæ

Aphididæ

Psyllidæ

Coleoptera

Carabidæ

402748



- 5. Elateridae
- Coccinellidae
- Tenebrionidae
- Dermestidae
- Cucujidae
- Chrysomelidae
- Curculionidae
- Scolytidae
- Scarabacidae
- 10. Lepidoptera
 - Pyralidae
 - Phyticidae
 - Pyraustidae
 - Crambidae
 - Tortricidae
 - 15. Galleriidae
 - Lyonetiidae
 - Yponomeutidae
 - Pieridae
 - Plutellidae
 - 20. Lymantriidae
 - Noctuidae
 - Diptera
 - Culicidae
 - Simuliidae
 - Tipulidae

25. Los compuestos de la fórmula I pueden utilizarse por sí solos o junto con vehículos apropiados y/o materias suplementarias apropiadas. Los vehículos apropiados y las materias suplementarias apropiadas pueden ser sólidos o

402748



líquidos y corresponden a las materias usuales en la técnica de las formulaciones, como, por ejemplo, materias naturales o regeneradas, disolventes, dispersantes, humectantes, fijadores, espesantes, aglomerantes y/o abonos.

5. La preparación de los agentes de este invento se realiza de manera ya conocida, por mezcla íntima y/o molturación de las materias activas de la fórmula I con las materias de vehículo apropiadas, eventualmente con adición de dispersantes o disolventes que sean inertes respecto a las materias activas. Estas pueden hallarse en las formas de elaboración siguientes:
- 10.

- preparaciones sólidas: agentes de espolvoreo,
 agentes de esparcimiento,
 granulados,
15. granulados de envoltura,
 granulados de impregnación
 y granulados homogéneos;

- preparaciones líquidas:

- a) concentrados de materia
20. activa dispersables en agua: polvos para aspersiones
 (polvos humectables),
 pastas y emulsiones;
- b) soluciones.

25. Para la composición de preparaciones sólidas (agentes de espolvoreo, agentes de esparcimiento, etc.) inertes. A título de materias de vehículo entran en cuenta, por ejemplo, el caolín, el talco, el bol, el loes, la creta, la piedra caliza, la calcita, la atapulgita, la dolomita, la tierra fósil, el ácido silícico precipitado, los si-

402748

13



- licatos alcalinotéreos, los silicatos de aluminio sódicos y potásicos (feldespatos y mica), los sulfatos de calcio y de magnesio, el óxido de magnesio, materias sintéticas molidas, abonos (como el sulfato amónico, el fosfato amónico, el nitrato amónico y la urea), productos vegetales molidos (como harina de cereales, harina de corteza de árbol, aserrín de madera y harina de cáscara de nuez), polvo de celulosa, residuos de las extracciones de vegetales, carbón activo, etc., por separado o en mezola entre sí.
- 5.
10. Los granulados pueden prepararse muy sencillamente disolviendo una materia activa de la fórmula I en un disolvente orgánico, aplicando la solución así obtenida a un mineral granulado (por ejemplo, atapulgita, SiO_2 , graticalcio, bentonita, etc.) y evaporando luego el disolvente orgánico.
15. También pueden prepararse granulados de polímeros, para lo cual se mezclan las materias activas de la fórmula I con compuestos polimerizables (urea/formaldehido, diciandiamida/formaldehido, melamina/formaldehido u otros) y a continuación se realiza una polimerización conservadora, que deja intactas las substancias activas y en la que, durante la formación del gel todavía, se efectúa la granulación. Más favorable es impregnar con las materias activas en forma, por ejemplo, de sus soluciones (en un disolvente de punto de ebullición bajo) granulados listos de polímeros porosos (urea/formaldehido, poliacrilonitrilo, poliéster u otros), de superficie determinada y relación favorable y previamente determinable de adsorción/desorción, y expulsar luego el disolvente. Tales granulados de polímeros pueden
- 20.
- 25.

402748



también esparcirse en forma de microgranulados (preferentemente con peso específico aparente de 300 g a 600 g por litro) valiéndose de espolvoreadores. El espolvoreo sobre zonas extensas de cultivos de plantas útiles puede realizarse con ayuda de aviones.

5.

Los granulados son asequibles también por compactación del material de vehículo con las materias activas y las suplementarias y desmenuzación consecutiva.

- A estas mezclas pueden agregarse además suplementos estabilizadores de la materia activa y/o materias no iónicas, anionactivas y cationactivas, que mejoren, por ejemplo, la adherencia de las materias activas a las plantas y a las partes de los vegetales (fijadores y adhesivos) y/o aseguren mejor humectabilidad (humectantes) y mejor dispersabilidad (dispersantes).

10.

15.

Entran en cuenta, por ejemplo, las materias siguientes: mezcla de oleína y cal; derivados de la celulosa (metilcelulosa, carboximetilcelulosa, etc.); éteres hidroxietilenglicólicos de mono- y di-alquilfenoles con 5 a 15 radicales de óxido de etileno por molécula y 8 ó 9 átomos de carbono en el radical alquílico; ácido ligninsulfónico y sus sales alcalinas y alcalinotérreas; éteres polietilenglicólicos ("carbowaxes"); éteres poliglicólicos de alcohol graso con 5 a 20 radicales de óxido de etileno por molécula y 8 a 18 átomos de carbono en la porción de alcohol graso; productos de condensación de óxido de etileno con óxido de propileno; polivinilpirrolidonas; alcoholes polivinílicos; productos de condensación de urea/formaldehído; y productos de látex.

20.

25.

402748

13



Los concentrados de materia activa dispersables en agua, o sea los polvos para aspersiones (povos humectables), las pastas y los concentrados de emulsión, constituyen agentes que pueden diluirse con agua hasta cualquier concentración que se desee. Constan de materia activa, materia de vehículo, eventuales aditivos que establezcan la materia activa; sustancias tensioactivas y agentes antiespumantes y eventualmente disolventes.

Los polvos para aspersiones (povos humectables) y las pastas se obtienen mezclando y moliendo hasta homogeneidad las materias activas con agentes dispersantes y materias de vehículo pulverulentas, en dispositivos apropiados. En concepto de materias de vehículo entran en cuenta, por ejemplo, las que se han mencionado antes para las preparaciones sólidas. En muchos casos es ventajoso emplear mezclas de diversas materias de vehículo. En calidad de dispersantes pueden emplearse, por ejemplo: productos de condensación de naftalina sulfonada y derivados de naftalina sulfonada con formaldehído; productos de condensación de la naftalina o de los ácidos naftalinsulfónicos con fenol y formaldehído; sales alcalinas, amónicas y alcalinotérricas del ácido ligninsulfónico; sulfonatos de alquilari-
lo; sales alcalinas y alcalinotérricas del ácido dibutilnaftalinsulfónico; sulfatos de alcohol graso, como las sales de hexadecanoles, heptadecanoles y octadecanoles sulfatados y las sales de éter poliglicólico sulfatado de alcohol graso, la sal sódica de la oleilmetiltaurida, los acetilenglicoles dterciarios, el cloruro de dialquildilaurilamonio y las sales alcalinas y alcalinotérricas de ácido



1972

402748

graso.

En calidad de agentes antiespumantes entran en consideración, por ejemplo, las siliconas.

- Las materias activas se mezclan, muelen, criban y homogeneizan con los suplementos reseñados antes de tal modo que en los polvos para aspersiones la porción sólida no exceda de un tamaño granular de 0,02 a 0,04 mm y en las pastas, de 0,03 mm. Para preparar concentrados de emulsión y pastas se emplean agentes dispersantes como los que se han señalado en los párrafos anteriores, disolventes orgánicos y agua. En concepto de disolventes están indicados, por ejemplo, los alcoholes, el benceno, los xilenos, el tolueno, el sulfóxido de dimetilo y las fracciones de aceite mineral que hierven en el intervalo de 120° a 350° C. Los disolventes deben ser prácticamente inodoros, no fitotóxicos e inertes respecto a las materias activas.
- 5.
- 10.
- 15.

- Los agentes de este invento pueden aplicarse además en forma de soluciones. Para ello se disuelve la materia activa, o varias de las materias activas, de la fórmula general I en disolventes orgánicos apropiados, mezclas de disolventes o agua. En concepto de disolventes orgánicos pueden emplearse, solos o en mezcla entre sí, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, sus derivados clorados, alquilnaftalinas o aceites minerales.
- 20.

- El contenido de materia activa en los agentes que se han descrito antes se halla entre 0,1 y 95 %; pero cabe señalar que en la aplicación desde aviones o por medio de otros dispositivos de aplicación adecuados pueden utilizarse concentraciones hasta el 99,5 % o incluso la
- 25.

402748



materia activa pura.

Las materias activas de la fórmula I pueden formularse, por ejemplo, de la manera siguiente:

Agente de espolvoreo:

5. Para preparar
- a) un agente de espolvoreo al 5 % y
 - b) un agente de espolvoreo al 2 %,

se emplean las materias siguientes:

- a) 5 partes de materia activa y
- 10. 95 partes de talco;
- b) 2 partes de materia activa,
- 1 parte de ácido silícico muy disperso y
- 97 partes de talco.

15. Se mezclan las materias activas con las materias de vehículo y se muele.

Granulado:

Para preparar un granulado al 5 % se emplean las materias siguientes:

- 5 partes de materia activa,
- 20. 0,25 partes de epiclorohidrina,
- 0,25 partes de éter cetil-poliglicólico,
- 3,50 partes de polietilenglicol y
- 91 partes de caolín (tamaño granular: 0,3 a 0,8 mm).

25. Se mezcla la substancia activa con la epiclorohidrina, se disuelve la mezcla con 6 partes de acetona y luego se añaden el polietilenglicol y el éter cetil-poliglicólico. La solución así obtenida se rocía sobre el caolín y a continuación se evapora la acetona en vacío.

Polvos para aspersiones:

402748



Para preparar

- a) un polvo para aspersiones al 40 %,
 - b) y c) un polvo para aspersiones al 25 % y
 - d) un polvo para aspersiones al 10 %,
5. se emplean los ingredientes siguientes:
- a) 40 partes de materia activa,
5 partes de sal sódica del ácido ligninsulfónico,
1 parte de sal sódica del ácido dibutilnaftalinsulfónico y
10. 54 partes de ácido silícico;
- b) 25 partes de materia activa,
4,5 partes de ligninsulfonato cálcico,
1,9 partes de una mezcla 1:1 de creta de Champagne e hidroxietilcelulosa,
15. 1,5 partes de dibutil-naftalin-sulfonato sódico,
19,5 partes de ácido silícico,
19,5 partes de creta de Champagne y
20. 28,1 partes de caolín;
- c) 25 partes de materia activa,
2,5 partes de isooctilfenoxi-polioxietileno-tanol,
1,7 partes de una mezcla 1:1 de creta de Champagne e hidroxietilcelulosa,
25. 8,3 partes de silicato sódico de aluminio,
16,5 partes de kieselgur y
46 partes de caolín;
- a) 10 partes de materia activa,

402748¹³⁷²



- 3 partes de una mezcla de sales sódicas de sulfatos de alcohol graso saturados,
- 5 partes de condensado de ácido naftalinsulfónico y formaldehído y
- 5. 82 partes de caolín.

Se mezclan íntimamente las materias activas con las materias suplementarias en mezcladoras apropiadas y se muele la mezcla en molinos y laminadoras a propósito. Se obtienen así polvos para aspersiones que pueden diluirse con agua para formar suspensiones de cualquier concentración que se desee.

10.

Concentrados emulgibles:

Para preparar

- a) un concentrado emulgible al 10 % y
- 15. b) un concentrado emulgible al 25 %,

se emplean las materias siguientes:

- a) 10 partes de materia activa,
- 3,4 partes de aceite vegetal epoxidado,
- 13,4 partes de un emulgente de combinación
20. constituido por éter poliglicólico de alcohol graso y sal cálcica de sulfonato de alquilarilo,
- 40 partes de dimetilformamida y
- 43,2 partes de xileno;
- 25. b) 25 partes de materia activa,
- 2,5 partes de aceite vegetal epoxidado,
- 10 partes de una mezcla de sulfonato de alquilarilo y éter poliglicólico de alcohol graso,

402748



5 partes de dimetilformamida y
57,5 partes de xileno.

De estos concentrados pueden prepararse, por dilución con agua, emulsiones de cualquier concentración que se desee.

5.

Agentes para rociar:

Para preparar un agente de rociadura al 5 %, se emplean los ingredientes siguientes:

- 5 partes de materia activa,
- 10. 1 parte de epiclorohidrina y
- 94 partes de bencina (límites de ebullición: 160-190° C).

Las soluciones se rocian con rociadores de presión.

15.

A los agentes que se han descrito pueden agregarse otras materias activas o agentes de acción biocida. Así, además de los compuestos de la fórmula general I que se han mencionado los nuevos agentes pueden contener, por ejemplo, insecticidas, fungicidas, bactericidas, fungistáticos, bacteriostáticos, nematocidas o herbicidas, para ensanchar el espectro de acción.

20.

Ejemplo 1

- 1.1 Por una mezcla de 816 g de éter difenílico, 3,5 kg de ácido clorhídrico concentrado y 520 g de solución de formaldehído al 36 % se hace pasar durante 16 horas, con agitación y a unos 90° C, cloruro de hidrógeno. A continuación se vierte la solución en agua helada y se extrae con una mezcla de éter dietílico y éter de petróleo. Se lava la fase orgánica va-
- 25.

402748

13



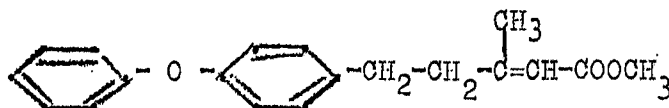
- rias veces con agua, se la seca sobre sulfato sódico con adición de un poco de carbonato potásico y se concentra. El residuo se destila en vacío con adición de carbonato potásico. A 143-156°C / 2 mm
5. pasa cloruro de fenoxibencilo puro.
- 1.2. Se disuelven en 400 cc de etanol absoluto
10. 16,1 g de sodio, se instilan en la solución todavía caliente, en el curso de una hora, 182 g de éster etílico de ácido acetoacético y a continuación, durante tres horas y a temperatura de ebullición, 156 g de cloruro de fenoxibencilo. Se deja hervir la mezcla en reflujo durante 15 horas todavía y después del enfriamiento se filtra para separar el precipitado blanco y se concentra la solución. Se añaden al residuo
15. 100 g de hidróxido sódico en 2 litros de agua y se agita la mezcla en reflujo durante 15 horas. Se la extrae con éter dietílico y luego se secan y concentran las fases orgánicas. Después de destilar en alto vacío, se obtiene 4-(4'-fenoxi-fenil)-2-butanona, con punto de ebullición de 144,5-148°C / 0,03 mm.
20. 1.22 A 10-20°C, se instilan en una suspensión de 35 g de cloruro de aluminio anhidro en 100 cc de cloruro de metileno seco 34 g de éter difenílico disueltos en 100 cc de cloruro de metileno seco. En el
25. curso de 30 minutos y refrigerando de cuando en cuando se agregan a la mezcla, a 15-20°C, 14 g de metilvinilcetona en 50 cc de cloruro de metileno. A continuación se agita la suspensión reaccional a 5-10°C durante 2 1/2 horas y se la vierte en 1 litro de

- 17 -
402748



13 MAY 1972

- agua helada. Después de acidificar fuertemente la suspensión con ácido clorhídrico concentrado, se separa la solución de cloruro de metileno y se extrae tres veces con 100 cc de cloruro de metileno la suspensión acuosa que queda. Los extractos combinados de cloruro de metileno se lavan neutramente por tres veces con 400 cc de agua cada vez, se secan con sulfato sódico y se filtran. Después de destilar el cloruro de metileno, resultan 46,3 g
5. de un aceite verde, que es fraccionado en alto vacío. Se obtiene 23 g de 4-(4'-fenoxifenil)-2-butanona, de punto de ebullición 135-136° C / 0,001 Torr; $n_D^{20} = 1,5648$.
10. 1.3 En una mezcla de 24 g de 4-(4'-fenoxi-fenil)-2-butanona, 7,2 g de hidruro sódico al 50 % aproximadamente y 750 cc de benceno absoluto se instilan despacio, a la temperatura del ambiente, 30 g de éster metílico de ácido dimetoxi-fosfinil-acético.
15. Se origina una masa gris, gelatinosa, que se continúa agitando por 15 horas todavía. Luego se añaden 500 cc de dimetilformamida purísima y se agita por 4 horas más. Se vierte la mezcla en agua, se la extrae con éter dietílico, se lava la fase orgánica con agua varias veces todavía, se seca sobre sulfato sódico y se concentra. Cromatografiando el residuo en unos 300 g de gel de sílice con benceno como eluyente, se obtiene una mezcla cis-trans del compuesto de la fórmula
- 20.
- 25.

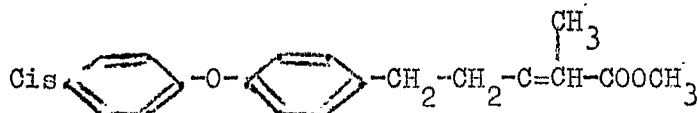


402748

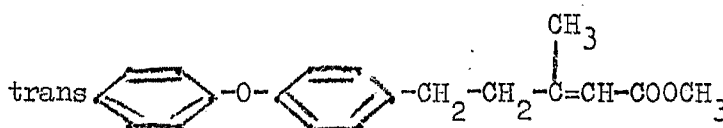


Después de nueva cromatografía en gel de sílice y empleando benceno/éter de petróleo 1:1 como eluente, queda alrededor de 1/3 de compuestos cis puros y 2/3 de compuesto trans puro.

5.



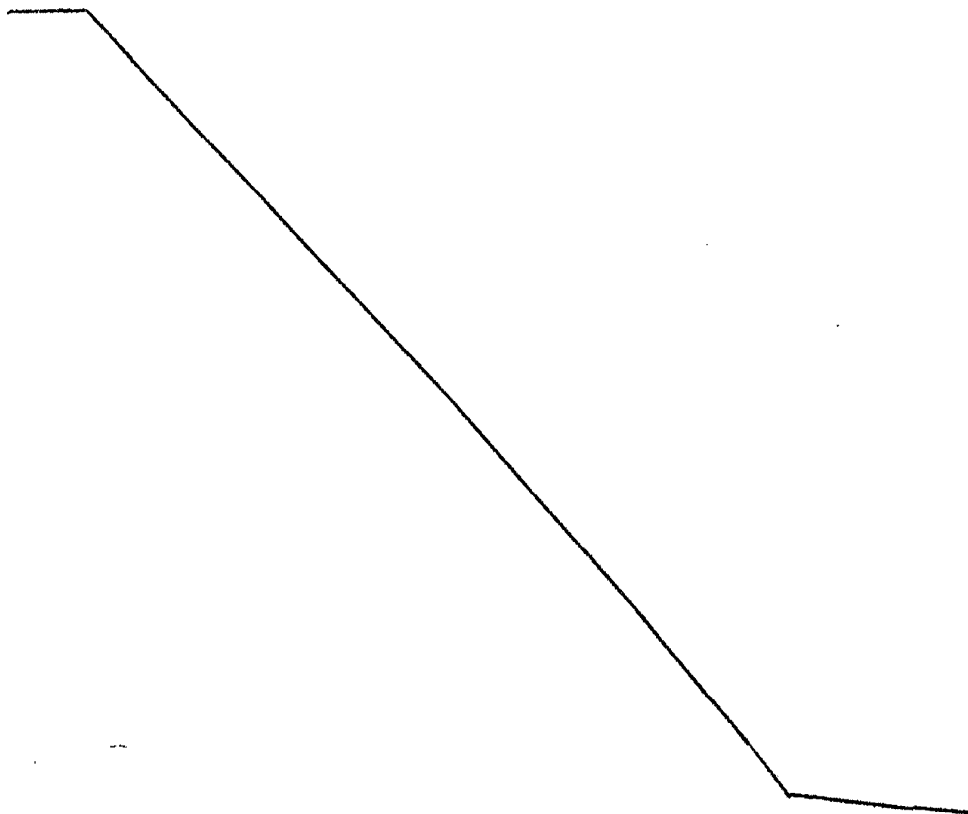
P.d.eb.: 140-150° C/0,001 Torr



10.

$n_D^{20} = 1,5638$

De manera análoga se preparan también los compuestos siguientes:





402748

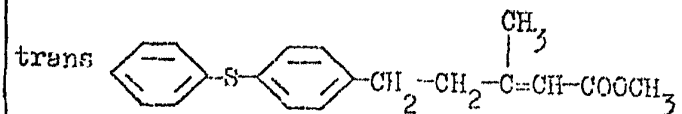
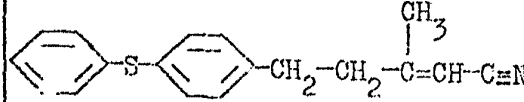
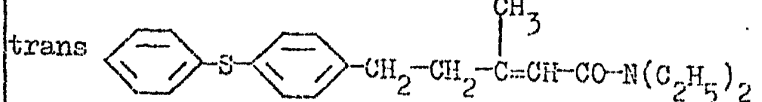
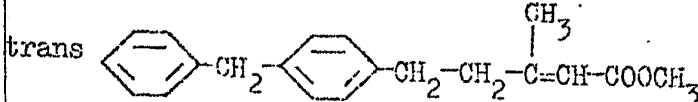
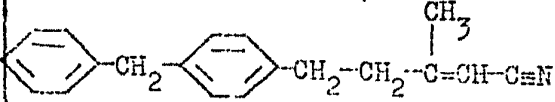
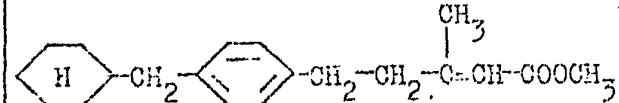
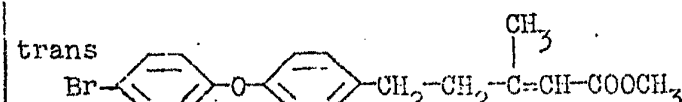
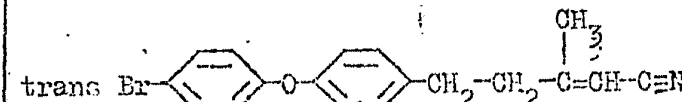
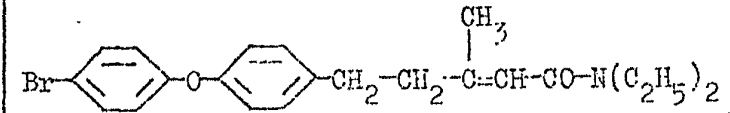
Materia activa	Datos físicos
<chem>CC(=C(C)CCc1ccc(cc1)-c2ccccc2)C(=O)OC</chem>	$n_D^{20} = 1,5782$
<p>5.</p> <chem>CC(=C(C)CCc1ccc(cc1)C2=CC=CC=C2)C(=O)OC</chem>	$n_D^{20} = 1,5295$
<p>10.</p> <chem>CC(=C(C)CCc1ccc(cc1)C2=CC=CC=C2)C(=O)NCC</chem>	$n_D^{20} = 1,5250$
<p>15.</p> <chem>CC(=C(C)CCOc1ccc(cc1)-c2ccc(O)cc2)C(=O)OCC</chem>	$n_D^{20} = 1,5563$
<p>20.</p> <chem>CC(=C(C)CCOc1ccc(cc1)-c2ccc(O)cc2)C(=O)N</chem>	<p>P. de eb. 160-170°C/ 0,001 Torr</p>
<p>23.</p> <chem>CC(=C(C)CCOc1ccc(cc1)-c2ccc(O)cc2)C(=O)NCC</chem>	$n_D^{20} = 1,5737$
<p>25.</p> <chem>CC(=C(C)CCOc1ccc(cc1)-c2ccc(S)cc2)C(=O)OC</chem>	$n_D^{20} = 1,5600$
<p>25.</p> <chem>CC(=C(C)CCOc1ccc(cc1)-c2ccc(S)cc2)C(=O)OC</chem>	$n_D^{20} = 1,5870$



















402748

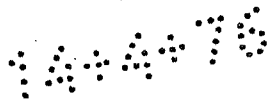


13/2

Materia activa	Datos físicos
5. <i>trans</i> 	$n_D^{20} = 1,5918$
	$n_D^{20} = 1,6081$
10. <i>trans</i> 	$n_D^{20} = 1,5586$
15. <i>trans</i> 	$n_D^{20} = 1,5587$
	$n_D^{20} = 1,5739$
20. 	$n_D^{20} = 1,5252$
25. <i>trans</i> 	$n_D^{20} = 1,5804$
	P. de eb.: 91-93°C
	$n_D^{20} = 1,5705$



Materia activa	Datos físicos
5. cis- C_2H_5 -  -O-  -CH ₂ -CH ₂ -C(CH ₃)=CH-COOCH ₃	$n_D^{20} = 1,5528$
trans C_2H_5 -  -O-  -CH ₂ -CH ₂ -C(CH ₃)=CH-COOCH ₃	$n_D^{20} = 1,5550$
 - C_2H_5 -O-  -CH ₂ -CH ₂ -C(CH ₃)=CH-C≡N	$n_D^{20} = 1,5642$
10. trans C_2H_5 -  -O-  -CH ₂ -CH ₂ -C(CH ₃)=CH-CO-N(C ₂ H ₅) ₂	$n_D^{20} = 1,5196$
15.  -CH ₂ -O-  -CH ₂ -CH ₂ -C(CH ₃)=CH-COOCH ₃	$n_D^{20} = 1,5632$
 -(CH ₂) ₂ -O-  -CH ₂ -CH ₂ -C(CH ₃)=CH-COOCH ₃	$n_D^{20} = 1,5573$
20.  -O-  -CH ₂ -CH ₂ -C(CH ₃)=CH-COOC ₃ H ₇ (n) Cis: trans = 5:4	P. de eb.: 140-150°C/ 0,001 Torr
25.  -O-  -CH ₂ -CH ₂ -C(CH ₃)=CH-COOC ₃ H ₇ (i) Cis: trans = 3 : 2	P. de eb.: 140-150°C/ 0,001 Torr



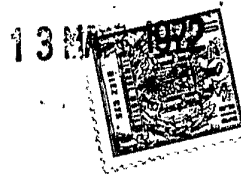
402748

13



	Materia activa	Datos físicos
5.	<p>Cis: trans = 3 : 2</p>	P. de eb.: 160-170°C/ 0,001 Torr
10.	<p>Cis: trans = 3 : 2</p>	P. de eb.: 160-170°C/ 0,001 Torr
15.	<p>CH: trans = 3:2</p>	P. de eb.: 155-162°C/ 0,001 Torr
20.		$n_D^{20} = 1,5266$
25.		$n_D^{20} = 1,5342$
		$n_D^{20} = 1,5282$
		$n_D^{20} = 1,5292$

402748



	Materia activa	Datos físicos
		$n_D^{20} = 1,5392$
5.		$n_D^{20} = 1,5320$
10.		$n_D^{20} = 1,5803$
15.		$n_D^{20} = 1,5761$
20.		$n_D^{20} = 1,5555$
25.		$n_D^{20} = 1,5548$
25.		$n_D^{20} = 1,5883$

402748



402748

	Materia activa	Datos físicos
		$n_D^{20} = 1,5523$
5.		$n_D^{20} = 1,5475$
10.		$n_D^{20} = 1,5497$
15.		P. de eb.: 167°C/ 0,001 Torr
20.		P. de eb.: 168-174°C/ 0,0005 Torr
20.		P. de eb.: 174-178°C/ 0,001 Torr
25.		$n_D^{20} = 1,5483$



402748

Materia activa	Datos físicos
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$	$n_D^{20} = 1,5427$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$	$n_D^{20} = 1,5609$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{CH}-\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$n_D^{20} = 1,5433$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{CH}-\text{COOCH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{CH}-\text{COOCH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$	<p>P. de f.: 80°C</p>
$\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{COOC}_2\text{H}_5$	



402748

Ejemplo 2

a) Acción contra Dysdercus fasciatus

Se trataron tópicamente con una solución acetónica de materia activa en la concentración de 5 gammas 10 larvas de Dysdercus fasciatus que se hallaban a 8-10 días de la muda de adultos. Luego se mantuvieron los animales de experimentación a 28°C y 80-90 % de humedad relativa del aire. Como alimento recibieron las larvas de Dysdercus fasciatus sémola de semillas de algodón previamente maceradas.

Al cabo de 10 días aproximadamente, o sea tan pronto como los animales de control hubieron realizado la muda de adultos, se examinaron los animales de experimentación. Junto a adultos normales y larvas o ninfas muertas se hallaron formas singulares, como extralarvas (larvas con una muda larval adicional) y adultoides (adultos con signos larvales). Las formas singulares eran estadios de desarrollo no vialables, los cuales no se encuentran en el ciclo normal de desarrollo.

En la tabla que sigue puede verse el número de animales normales que se hallaron con la concentración indicada. La ausencia de adultos normales significa 100 % de acción hormonal.

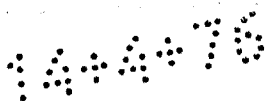




Materia activa	Número de adultos normales
5: <chem>COC(=O)C=C(C)CCc1ccc(Oc2ccc(C)cc2)cc1</chem>	2
10: <chem>COC(=O)C=C(C)CCc1ccc(Oc2ccc(C)cc2)cc1</chem>	0
15: <chem>COC(=O)C=C(C)CCc1ccc(Oc2ccc(C)cc2)cc1</chem>	2
20: <chem>CCOC(=O)C=C(C)CCc1ccc(Oc2ccc(C)cc2)cc1</chem>	0
25: <chem>COC(=O)C=C(C)CCc1ccc(Oc2ccc(C)cc2)cc1</chem>	0
26: <chem>COC(=O)C=C(C)CCc1ccc(Sc2ccc(C)cc2)cc1</chem>	0

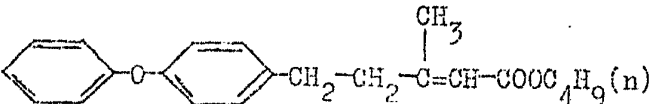
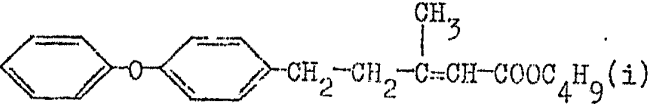
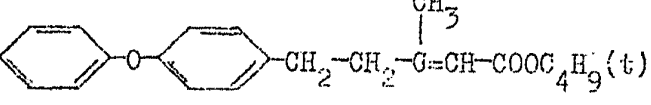
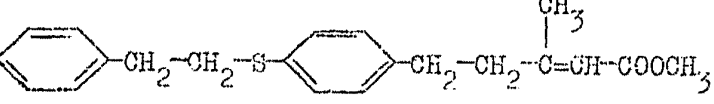
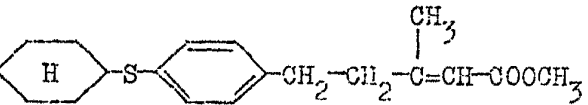
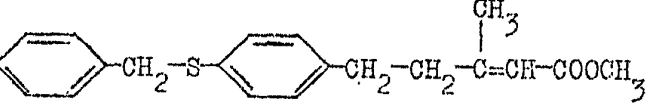
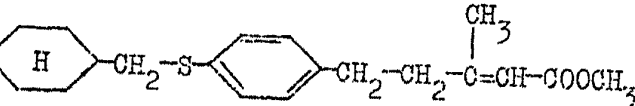


Materia activa	Número de adultos normales
<chem>CC(C#N)C=C(CC)Cc1ccc(cc1)Sc2ccccc2</chem>	0
<chem>CC(C)C=C(CC)Cc1ccc(cc1)Sc2ccccc2</chem>	0
<p>10. <chem>CC(C)C=C(CC)Cc1ccc(cc1)Cc2ccccc2</chem> trans</p>	0
<chem>CC(C#N)C=C(CC)Cc1ccc(cc1)Cc2ccccc2</chem>	0
<p>15. <chem>CC(C)C=C(CC)Cc1ccc(cc1)Cc2ccccc2</chem> H</p>	0
<p>20. <chem>CC(C)C=C(CC)Cc1ccc(cc1)Oc2ccc(cc2)Cc3ccccc3</chem> trans C₂H₅</p>	2
<p><chem>CC(C)C=C(CC)Cc1ccc(cc1)Oc2ccc(cc2)Cc3ccccc3</chem> cis:trans= 5 : 4</p>	0
<p>25. <chem>CC(C)C=C(CC)Cc1ccc(cc1)Oc2ccc(cc2)Cc3ccccc3</chem> cis:trans= 3 : 2</p>	0



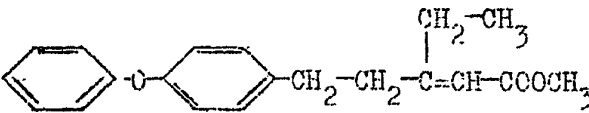
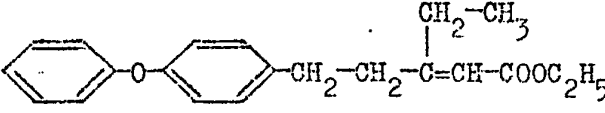
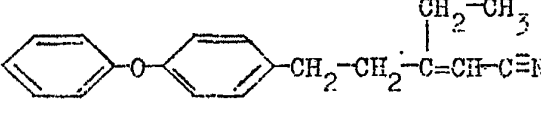
402748



Materia activa	Número de adultos normales
5:  cis:trans= 3 : 2	0
10.  cis:trans= 3 : 2	0
15.  cis:trans= 3 : 2	0
20.  	0
25.  	0

402748



Materia activa	Número de adultos normales
5. 	0
10. 	0
10. 	0

15. b) Acción contra Dermestes spp.

Se trataron tópicamente con una solución acetónica de materia activa en concentración de 5 gammas 10 ninfas de Dermestes spp. recién mudadas. Luego se mantuvieron los animales de ensayo a 28°C y 80-90% de humedad relativa del aire.

20. La evaluación se efectuó de manera análoga a la descrita en a)

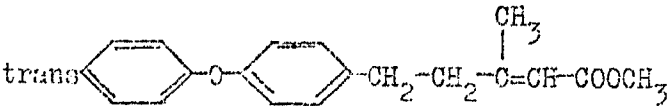
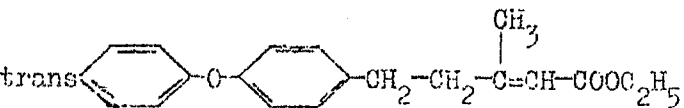
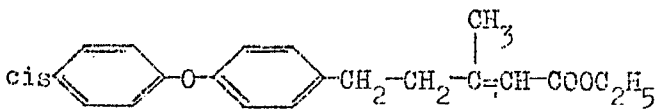
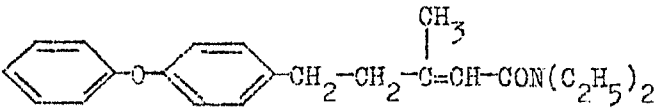
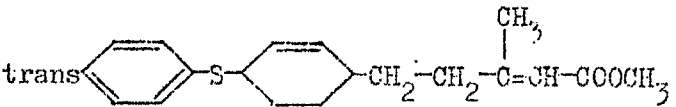
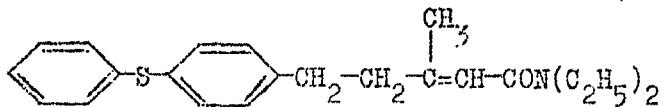
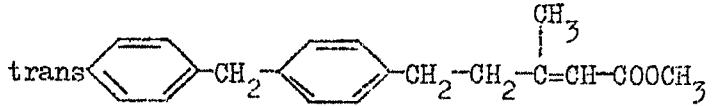
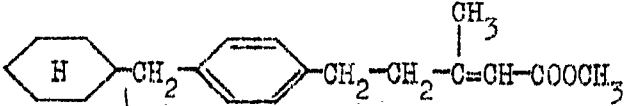
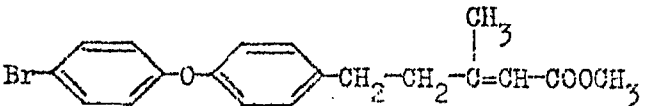
25. En la tabla que sigue puede verse el número de animales normales que se hallaron con la concentración indicada. La ausencia de adultos normales significa acción hormonal del 100%.

402748

402748

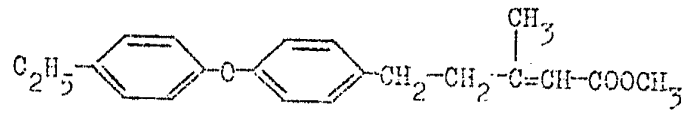
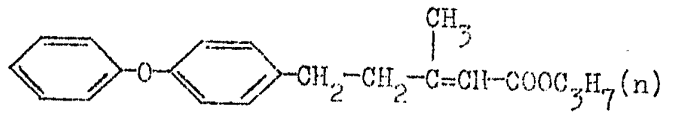
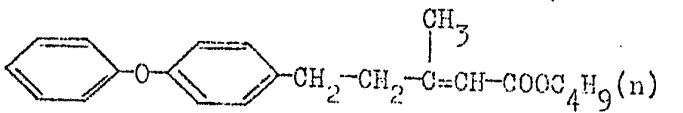
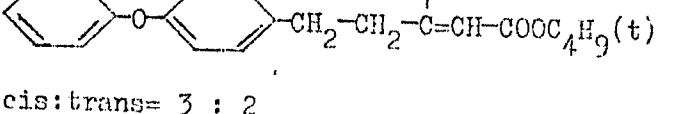

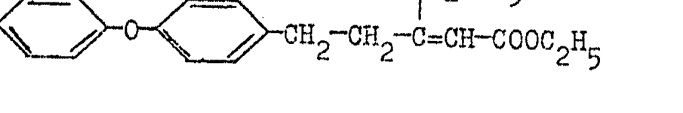
13



Materia activa	Número de adultos normales
<p>5.</p> <p>trans </p>	0
<p>trans </p>	1
<p>10.</p> <p>cis </p>	0
<p></p>	0
<p>15.</p> <p>trans </p>	0
<p></p>	0
<p>20.</p> <p>trans </p>	2
<p></p>	0
<p>25.</p> <p>trans </p>	2



402748

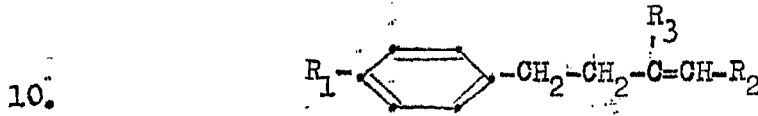
	Materia activa	Número de adultos normales
5.	 <p>trans</p>	1
10.	 <p>cis:trans= 5 : 4</p>	0
15.	 <p>cis:trans= 3 : 2</p>	0
20.		1
25.		0
		0



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 7205/71 del 15.5.71 y 5087/72 del 6.4.72.

- 5. 1. Procedimiento para la preparación de nuevos derivados de ácido 4-fenil-2-metil-1-buten-1-carboxílico, de la fórmula



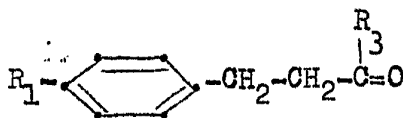
en la que

15. R_1 significa un radical de fenilo, fenoxilo, feniltio o ciclohexilo, eventualmente sustituido por halógeno, nitro, alquilo y/o alcóxilo, o un radical de fenilo o ciclohexilo ligado por medio de un miembro puente de alquileo, alquilendioxilo o alquilentio;

20. R_2 significa ciano, carbamoilo o un radical de alcóxicarbonilo, alqueniloxicarbonilo, alquiloniloxicarbonilo, alquilcarbamoilo o dialquilcarbamoilo;

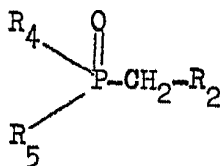
y

25. R_3 significa hidrógeno o alquilo, constituyentes del componente activo en agentes antiparasitarios, caracterizado por hacerse reaccionar un compuesto de la fórmula



en la que

5. R_1 y R_3 tienen el mismo significado que antes, con un éster de ácido fosfórico de la fórmula



10.

en la que

R_4 y R_5 significan cada uno alooxilo de $C_1 - C_4$, mientras que

15. R_2 tiene el mismo significado que antes, en presencia de una base.

20. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que se seleccionan de una forma preferente en la preparación aquellos compuestos de la fórmula expuesta en dicha reivindicación, en que R_1 significa un radical de fenilo, fenoxilo, feniltio o ciclohexilo (eventualmente substituido por halógeno, alquilo y/o alcoxilo) o un radical de fenilo o ciclohexilo ligado por medio de un miembro puente de alquileo, alquilandioxilo o alquilentio, R_2 significa ciano, carbamoilo o un radical de alcoxicarbonilo, alquil-carbamoilo o dialquilcarbamoilo y R_3 significa metilo.

3. Procedimiento según la reivindicación 1,

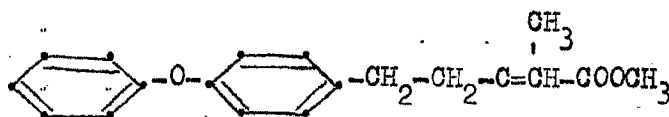


caracterizado en que más específicamente se seleccionan en la preparación los compuestos de la fórmula general indicada en dicha reivindicación en los que R₁ significa un radical de fenoxilo o feniltio, eventualmente substituido por alquilo de C₁₋₄, R₂ significa metoxi-, etoxi-, isopropoxi-, aliloxi- o propargiloxi-carbonilo o bien dietil-carbamóilo y R₃ significa metilo.

5.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que particularmente se elige en la preparación el compuesto de la fórmula general definido por la estructura

10.

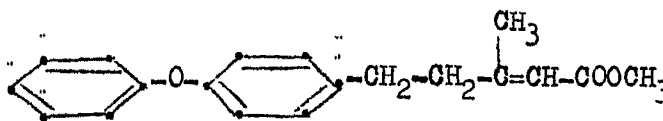


15.

mezcla cis-trans

5. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado en que particularmente se elige en la preparación el compuesto de la fórmula general de la estructura

20.



cis

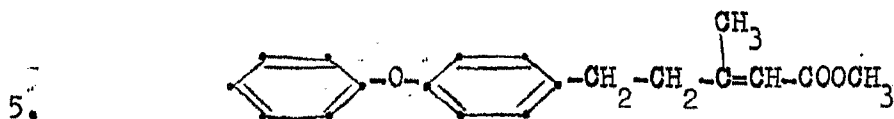
25.

6. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado en que así mismo particularmente se elige

402748

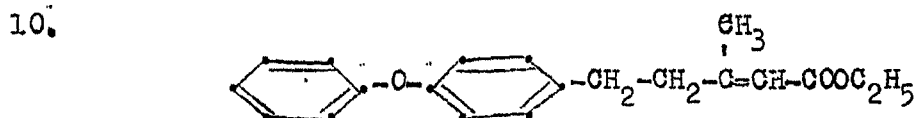


en la preparación el compuesto de la fórmula general con la estructura



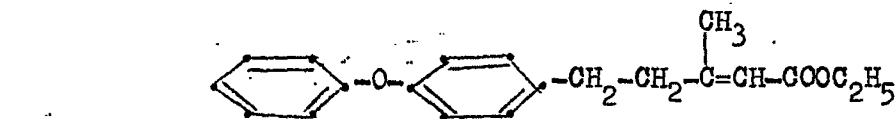
trans.

7. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado en que también particularmente se elige en la preparación el compuesto de la fórmula general con la estructura



mezcla cis-trans.

8. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado en que del mismo modo particular se elige en la preparación el compuesto según la fórmula general con la estructura

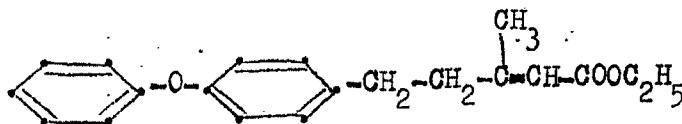


cis.

9. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado en que también particularmente se elige en

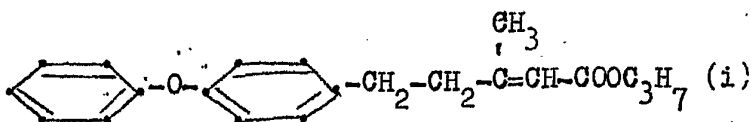


la preparación el compuesto según la fórmula general con la estructura



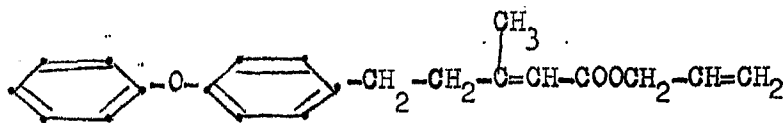
trans.

5. 10. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado en que de la misma forma particular se elige en la preparación el compuesto de la fórmula general con la estructura



mezcla cis-trans.

15. 11. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado en que del mismo modo particular, se elige en la preparación el compuesto de la fórmula general con la estructura



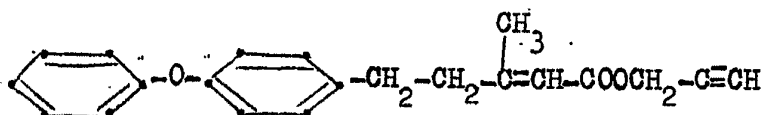
mezcla cis-trans.

20. 12. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado en que también particularmente, se elige



en la preparación el compuesto de la fórmula general con la estructura

5.



mezcla cis-trans.

13. Procedimiento para la preparación de nuevos derivados de ácido 4-fenil-2-metil-1-buten-1-carboxílico.

10.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 38 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid a 13 de Mayo de 1972

P. a.

JAI ME ISE RN

P. P.

Firmado: JOSE L. MORA