

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

18) ES	11) NUMERO	19) A2
	21) 407.017	
	22) FECHA DE PRESENTACION	
	26-9-72	

A2 407.017 771101 A 01 N 9/24
CERTIFICADO DE ADICION

30) PRIORIDADES:	32) FECHA	33) PAIS
31) NUMERO		
45112/71	28-9-71	Gran Bretaña
17599/72	17-4-72	Gran Bretaña

45) FECHA DE PUBLICIDAD	51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	61) PATENTE A LA CUAL SE ADICIONA
	C07C, A01N	Nº 401.979

54) TITULO DE LA INVENCIÓN

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 401.979", solicitada el 21 de Abril de 1.972, por: "Procedimiento para la preparación de una composición pesticida"

71) SOLICITANTE (ES)

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V. RSPH/122
K 1260 SPA

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda

72) INVENTOR (ES)

Robert John Griffith Searle, Roger Ernest Woodall y
Pieter Ten Haken

73) TITULAR (ES)

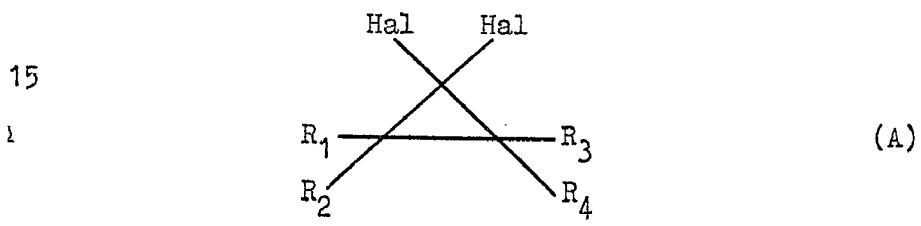
74) REPRESENTANTE

D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 51.911)



Esta invención, que es una modificación de la descrita en la solicitud de patente española nº 401.979, se refiere a ciertos derivados nuevos de ciclopropano-carboxilato de bencilo, a procedimientos para su preparación y a composiciones pesticidas que los contienen.

La solicitud de patente española nº 401.979 se refiere a composiciones biológicamente activas que comprenden un portador o un agente tensioactivo o tanto un portador como un agente tensioactivo, juntamente con un derivado de ciclopropano por lo menos, como ingrediente activo, de fórmula general:

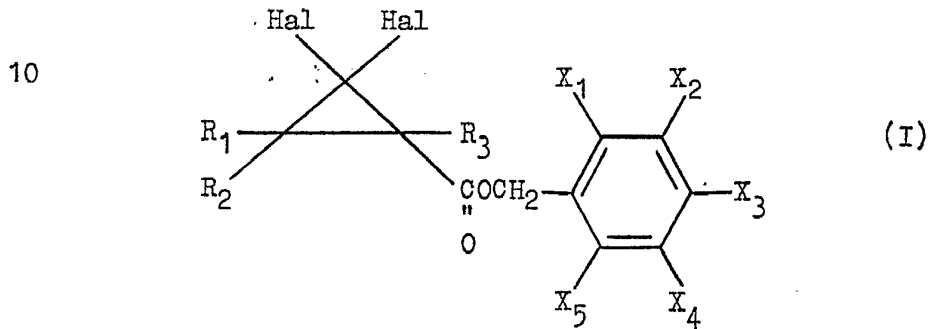


en donde Hal representa un átomo de halógeno; R₁ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alcohol o fenilo; R₂ y R₃ representan, cada cual, un átomo de hidrógeno o un grupo alcohol; y R₄ representa un grupo ciano, o un grupo carboxi o tiocarboxi, o una sal, un éster o una amida opcionalmente mono-sustituída en el átomo de N de la misma.



Se ha encontrado ahora que un grupo de nuevos compuestos representados por la fórmula general (A) son de particular interés como insecticidas y acaricidas.

5 En consecuencia, la presente invención proporciona derivados del ciclopropano-carboxilato de bencilo, de fórmula general:



en donde Hal representa un átomo de halógeno; R_1 representa un grupo alcoholo o fenilo; R_2 y R_3 representan, cada cual, un átomo de hidrógeno o un grupo alcoholo; y los grupos $X_1 - X_5$, que pueden ser idénticos o diferentes, representan, cada cual, un átomo de hidrógeno o de halógeno, o un grupo alcoholo, alquenilo, alcoxi, alcoxialcoholo, alqueniloxi, alquiniloxi, alquini-
 20 loxialcoholo, aralcoholo, aroflo, aralcoholoxi o ariltio, o un grupo ariloxi opcionalmente sustituido por alcoholo, o dos grupos adyacentes seleccionados entre

25



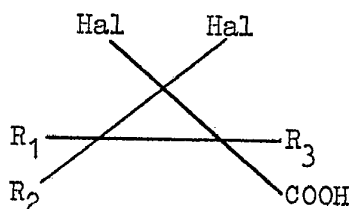
X_2 y X_3 representan juntamente un grupo metilendioxi; y X_5 representa un átomo de hidrógeno, de cloro o de bromo, o un grupo alcoholo o alcoxi de 1-6 átomos de carbono, por ejemplo metilo o metoxi.

5 Derivados particularmente preferidos son aquellos de fórmula I en donde R_1 y R_2 representan, cada cual, un grupo metilo, y R_3 representa un átomo de hidrógeno, especialmente el compuesto:

10 2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopropano-carboxilato de 3-fenoxibencilo.

Los derivados de fórmula I puede prepararse por un procedimiento que comprende hacer reaccionar un ácido ciclopropano-carboxílico de fórmula:

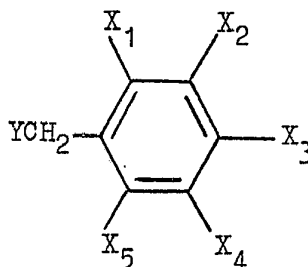
15



II

20

con un haluro de bencilo, de fórmula:



III

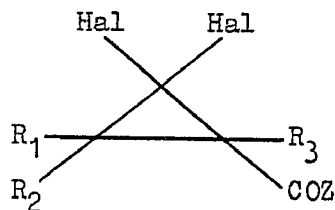
25

2-9-72



en donde Y representa un átomo de halógeno, convenientemente cloro o bromo. Alternativamente, los derivados de fórmula I pueden prepararse por un procedimiento que comprende hacer reaccionar un haluro de ácido de fórmula:

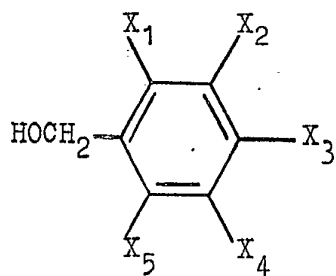
5



10

en donde Z representa un átomo de halógeno, particularmente cloro, con un derivado del alcohol bencílico de fórmula:

15



20

Ambas reacciones se llevan a cabo preferentemente en presencia de un aceptador de haluro de hidrógeno, convenientemente una amina terciaria tal como la trietilamina, y opcionalmente en un disolvente orgánico, por ejemplo benceno o tolueno.

25

2-9-72



Los derivados de ciclopropano-carboxilato de bencilo de la invención son de interés como pesticidas, particularmente como insecticidas y acaricidas para aplicaciones agrícolas y domésticas. La invención incluye, por consiguiente, dentro de su alcance composiciones pesticidas que comprenden un portador y/o un agente tensioactivo juntamente con un derivado de ciclopropano-carboxilato de bencilo, de fórmula I, en cantidad de ingrediente activo. Del mismo modo, la invención incluye también un método de combatir plagas de insectos y/o arácnidos en un lugar, que comprende aplicar al lugar una cantidad eficaz, desde el punto de vista pésticida, de un derivado de ciclopropano-carboxilato de bencilo o de la composición de la invención.

El término "portador", tal como se emplea aquí, significa un material sólido o flúido, que puede ser inorgánico u orgánico y de origen sintético o natural, con el cual se mezcla o se fórmula el compuesto activo para facilitar su aplicación a la planta, semilla, suelo u otro objeto a ser tratado, o su almacenamiento, transporte o manipulación.

El agente tensioactivo puede ser un agente emulsionante, o un agente dispersante, o un agente humectante; puede ser no iónico o iónico.

Cualesquiera de los materiales portadores



o de los agentes tensioactivos aplicados comúnmente en la formulación de pesticidas pueden utilizarse en las composiciones de la invención, y ejemplos adecuados de éstos pueden encontrarse, por ejemplo, en la Memoria
5 descriptiva de la patente del Reino Unido 1.232.930.

Las composiciones de la invención pueden formularse como polvos humectables, polvos finos, gránulos, disoluciones, concentrados emulsionables, emulsiones, concentrados en suspensión y aerosoles. Los polvos humectables se formulan por lo general de modo que
10 contengan 25, 50 ó 75 % en peso de agente tóxico, y ordinariamente contienen, además del portador sólido, 3-10 % en peso de un agente dispersante y, si es necesario, 0-10 % en peso de estabilizador(es) y/u otros aditivos tales como sustancias penetrantes o fijadores.
15 Los polvos finos se formulan generalmente en forma de un concentrado de polvo fino que tiene una composición similar a la de un polvo humectable, pero sin un dispersante, y se diluyen en el campo con un portador sólido
20 adicional para dar una composición que contiene generalmente 1/2-10 % en peso de agente tóxico. Los gránulos se preparan usualmente de modo que tengan un tamaño entre 1,676 - 0,152 mm, y pueden manufacturarse por técnicas de aglomeración o de impregnación. Por lo general,
25 los gránulos contendrán 1/2-25 % en peso de tóxico y



0-10 % en peso de aditivos tales como estabilizadores, modificadores de liberación lenta y agentes aglutinantes. Los concentrados emulsionables contienen ordinariamente, además del disolvente y, cuando es necesario, del codisolvente, 10-50 % en peso/volumen de tóxico, 2-20 % en peso/volumen de emulsionantes y 0-20 % en peso/volumen de aditivos apropiados, tales como estabilizadores, sustancias penetrantes o inhibidores de corrosión. Los concentrados en suspensión se formulan de modo que se obtenga un producto fluyente, estable, no sedimentable, y usualmente contienen 10-75 % en peso de agente tóxico, 0,5-15 % en peso de agentes dispersantes, 0,1-10 % en peso de agentes de suspensión, tales como coloides protectores y agentes tixotrópicos; 0-10 % en peso de aditivos apropiados, tales como desespumantes, inhibidores de corrosión, estabilizadores, sustancias penetrantes y fijadores, y como portador, agua o un líquido orgánico en que el agente tóxico sea substancialmente insoluble; ciertos sólidos orgánicos de sales inorgánicas pueden disolverse en el portador para ayudar a evitar la sedimentación o como agentes anticongelantes para el agua.

Dispersiones y emulsiones acuosas, por ejemplo, composiciones obtenidas diluyendo un polvo humectable o un concentrado según la invención con agua,

26 SEP



de sílice, empleándose benceno como eluyente, para dar el producto deseado, PF: 68-70°C.

Análisis

Calculado para $C_{13}H_{12}O_2Cl_4$: C 45,6; H 3,5; Cl 41,5 %

5 Hallado : C 45,2; H 3,5; Cl 40,5 %

Ejemplo 2.- 2,2-Dicloro-3,3-dimetilciclopropano-carboxilato de 3-fenoxibencilo

Se disolvieron en benceno (30 ml), a 0-10°C, cloruro de 2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopropanoilo (2,02 g), alcohol 3-fenoxibencílico (2,0 g) y trietilamina (2,02 g), y se agitó la disolución a temperatura ambiente durante 16 horas. Luego se eliminó el disolvente de la disolución filtrada bajo presión reducida, y el residuo se purificó por cromatografía sobre gel de sílice, empleándose benceno como eluyente, para dar el producto deseado en forma de un aceite, $n_D^{20} = 1,5638$.

10

15

Análisis

Calculado para $C_{19}H_{18}O_3Cl_2$: C 62,5; H 5,0 %

20 Hallado : C 62,6; H 5,1 %

Ejemplo 3.- 2,2-Dicloro-3,3-dimetilciclopropano-carboxilato de 2-metilbencilo

Acido 2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopropano-carboxílico (1,83 g), bromuro de 2-metilbencilo (1,85 g) y trietilamina (1,1 g) fueron calentados juntos a

25



100°C durante 2 horas. La mezcla, enfriada, se extrajo luego con éter, y los extractos se lavaron por turno con ácido sulfúrico del 10 %, con disolución saturada de bicarbonato sódico y con disolución saturada de cloruro sódico. Los extractos se secaron luego sobre sulfato sódico anhidro, y el éter se eliminó bajo presión reducida para dar el producto deseado en forma de un aceite amarillo ($n_D^{20} = 1,5320$).

Análisis

10 Calculado para $C_{14}H_{16}Cl_2O_2$: C 58,5; H 5,6 %
Hallado : C 58,1; H 5,6 %

Ejemplo 4.- Siguiendo procedimientos similares a los dados en los ejemplos previos, se prepararon compuestos adicionales, cuyas propiedades físicas y análisis se exponen en la Tabla 1.

15

20

25



TABLA 1

Compuesto	Punto de fusión, eC, o Índice de Refracción	Análisis
2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopropano-carboxilato de 2-bromo-4,5-metilendioxi-bencilo	p.f. 92-93	Calculado para $C_{14}H_{13}O_4BrCl_2$: C 42,4; H 3,3% Hallado : C 42,0; H 3,5%
2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopropano-carboxilato de 3,4-metilendioxi-bencilo	n_D^{20} 1,5443	Calculado para $C_{14}H_{14}O_4Cl_2$: C 53,0; H 4,4% Hallado : C 53,0; H 4,3%
2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopropano-carboxilato de 2,3,6-trimetilbencilo	n_D^{20} 1,5329	Calculado para $C_{16}H_{20}O_4Cl_2$: C 60,9; H 6,4% Hallado : C 61,2; H 6,5%
2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopropano-carboxilato de 3,4-dimetilbencilo	n_D^{20} 1,5308	Calculado para $C_{15}H_{18}O_4Cl_2$: C 59,8; H 6,0% Hallado : C 59,4; H 6,1%
2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopropano-carboxilato de 4-allyl-2,6-dimetilbencilo	n_D^{20} 1,5341	Calculado para $C_{18}H_{22}O_4Cl_2$: C 63,3; H 6,5; Cl 20,8% Hallado : C 63,5; H 6,5; Cl 21,2%
2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopropano-carboxilato de 2,3,4-trimetilbencilo	p.f. 70-72	Calculado para $C_{16}H_{20}O_4Cl_2$: C 60,9; H 6,4% Hallado : C 61,3; H 6,5%

5

10

15

20

25

TABLA 1

	Compuesto	Punto de fusión, °C, o Índice de Refracción	
5	2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopro- pano-carboxilato de 2-bromo- -4,5-metilendioxibencilo	p.f. 92-93	Ce He
10	2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopro- pano-carboxilato de 3,4-metil- endioxibencilo	n_D^{20} 1,5443	Ce He
	2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopro- pano-carboxilato de 2,3,6-trime- tilbencilo	n_D^{20} 1,5329	Ce He
15	2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopro- pano-carboxilato de 3,4-dimetil- bencilo	n_D^{20} 1,5308	Ce He
20	2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopro- pano-carboxilato de 4-alil-2,6-di- metilbencilo	n_D^{20} 1,5341	Ce He
	2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopro- pano-carboxilato de 2,3,4-tri- metilbencilo	p.f. 70-72	Ce He

25

2-9-72



1, 2	Análisis
	Calculado para $C_{14}H_{13}O_4BrCl_2$: C 42,4; H 3,3% Hallado : C 42,0; H 3,5%
	Calculado para $C_{14}H_{14}O_4Cl_2$: C 53,0; H 4,4% Hallado : C 53,0; H 4,3%
	Calculado para $C_{16}H_{20}O_2Cl_2$: C 60,9; H 6,4% Hallado : C 61,2; H 6,5%
	Calculado para $C_{15}H_{18}O_2Cl_2$: C 59,8; H 6,0% Hallado : C 59,4; H 6,1%
	Calculado para $C_{18}H_{22}O_2Cl_2$: C 63,3; H 6,5; Cl 20,8% Hallado : C 63,5; H 6,5; Cl 21,2%
	Calculado para $C_{16}H_{20}O_2Cl_2$: C 60,9; H 6,4% Hallado : C 61,3; H 6,5%



26

TABLA 1 (Continuación)

Compuesto	Punto de fusión, °C, o Índice de Refracción	Análisis
2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopro- pano-carboxilato de 2,4,6-tri- metilbencilo	n_D^{20} .1,5318	Calculado para $C_{16}H_{20}O_2Cl_2$: C 60,9; H 6,4% Hallado : C 61,5; H 6,6% .
2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopro- pano-carboxilato de 4-alilben- cilo	n_D^{20} .1,5308	Calculado para $C_{16}H_{18}O_2Cl_2$: C 61,4; H 5,8; Cl 22,6% Hallado : C 60,4; H 5,9; Cl 22,4%
2,2-dicloro-3-fenilciclopropano- -1-carboxilato de 4-alilben- cilo	n_D^{20} .1,5042	Calculado para $C_{20}H_{18}O_2Cl_2$: C 66,5; H 5,0% Hallado : C 66,9; H 5,0% .
2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopro- pano-carboxilato de 4-metoxi- metilbencilo	n_D^{20} .1,5285	Calculado para $C_{15}H_{18}O_3Cl_2$: C 56,8; H 5,7% Hallado : C 56,4; H 5,7% .
2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopro- pano-carboxilato de 2,4-dime- tilbencilo	n_D^{20} .1,5291	Calculado para $C_{15}H_{18}O_2Cl_2$: C 59,8; H 6,0% Hallado : C 60,2; H 6,2% .
2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopro- pano-carboxilato de 4-bencil- bencilo	n_D^{20} .1,5652	Calculado para $C_{20}H_{20}O_2Cl_2$: C 66,1; H 5,6; Cl 19,5% Hallado : C 66,3; H 5,6; Cl 19,7%

5

10

15

20

25

TABLA 1 (Continuación)

Compuesto	Punto de fusión, °C, o Índice de Refracción	Ca. Ha.
5 2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopro- pano-carboxilato de 2,4,6-tri- metilbencilo	. n_D^{20} .1,5318	Ca. Ha.
10 2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopro- pano-carboxilato de 4-alilben- cilo	. n_D^{20} .1,5308	Ca. Ha.
2,2-dicloro-3-fenilciclopropano- -1-carboxilato de 4-alilben- cilo	. n_D^{20} .1,5042	Ca Ha.
15 2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopro- pano-carboxilato de 4-metoxi- metilbencilo	. n_D^{20} .1,5285	Ca Ha.
20 2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopro- pano-carboxilato de 2,4-dime- tilbencilo	. n_D^{20} .1,5291	Ca Ha.
2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopro- pano-carboxilato de 4-bencil- bencilo	. n_D^{20} .1,5652.	Ca Ha.

25

2-9-72



Análisis	
Calculado para $C_{16}H_{20}O_2Cl_2$: C 60,9; H 6,4%
Hallado	: C 61,5; H 6,6%
Calculado para $C_{16}H_{18}O_2Cl_2$: C 61,4; H 5,8; Cl 22,6%
Hallado	: C 60,4; H 5,9; Cl 22,4%
Calculado para $C_{20}H_{18}O_2Cl_2$: C 66,5; H 5,0%
Hallado	: C 66,9; H 5,0%
Calculado para $C_{15}H_{18}O_3Cl_2$: C 56,8; H 5,7%
Hallado	: C 56,4; H 5,7%
Calculado para $C_{15}H_{18}O_2Cl_2$: C 59,8; H 6,0%
Hallado	: C 60,2; H 6,2%
Calculado para $C_{20}H_{20}O_2Cl_2$: C 66,1; H 5,6; Cl 19,5%
Hallado	: C 66,3; H 5,6; Cl 19,7%



TABLA 1 (Continuación)

Compuesto	Punto de fusión, eC, o Índice de Refracción	Análisis
2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopropano-carboxilato de 4-feniltio- bencilo	n _D ²⁰ 1,5901	Calculado para C ₁₉ H ₁₈ SO ₂ Cl ₂ : C 59,8; H 4,8% Hallado : C 60,2; H 4,9%
2,2-dicloro-3-fenilciclopropano- -1-carboxilato de 2,4,6-trime- tilbencilo	P.f. 78-80.	Calculado para C ₂₀ H ₂₀ O ₂ Cl ₂ : C 66,1; H 5,5% Hallado : C 66,5; H 5,7%
2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopropano-carboxilato de 4-fenoxi- bencilo	n _D ²⁰ 1,5678.	Calculado para C ₁₉ H ₁₈ O ₃ Cl ₂ : C 62,5; H 5,0; Cl 19,4% Hallado : C 63,7; H 5,0; Cl 19,0%
2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopropa- no-carboxilato de 2,3,4,5,6-pen- tametilbencilo	p.f. 85-87	Calculado para C ₁₈ H ₂₄ O ₂ Cl ₂ : C 63,0; H 7,0% Hallado : C 64,0; H 7,1%
2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopropa- no-carboxilato de 3-bencilben- cilo	n _D ²⁰ 1,5648	Calculado para C ₂₀ H ₂₀ O ₂ Cl ₂ : C 66,1; H 5,6% Hallado : C 65,9; H 5,8%
2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopropa- no-carboxilato de 2,6-dicloro-3- fenoxibencilo	n _D ²⁰ 1,5771.	Calculado para C ₁₉ H ₁₆ O ₃ Cl ₄ : C 52,6; H 3,7% Hallado : C 52,1; H 3,8%

5

10

15

20

25

TABLA 1 (Continuación)

	Compuesto	Punto de fusión, °C, o Índice de Refracción	
5	2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopro- pano-carboxilato de 4-feniltio- bencilo	n_D^{20} 1,5901	Calc Hall
10	2,2-dicloro-3-fenilciclopropano- -1-carboxilato de 2,4,6-trime- tilbencilo	P.F. 78-80.	Calc Hall
	2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopro- pano-carboxilato de 4-fenoxi- bencilo	n_D^{20} 1,5678.	Calc Hall
15	2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopropa- no-carboxilato de 2,3,4,5,6-pen- tametilbencilo	p.f. 85-87	Calc Hall
20	2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopropa- no-carboxilato de 3-bencilben- cilo	n_D^{20} 1,5648	Calc Hall
	2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopropa- no-carboxilato de 2,6-dicloro-3- -fenoxibencilo	n_D^{20} 1,5771.	Calc Hall

25

2-9-72



Descripción, Nombre de	Análisis
1	Calculado para $C_{19}H_{18}SO_2Cl_2$: C 59,8; H 4,8% Hallado : C 60,2; H 4,9%
2	Calculado para $C_{20}H_{20}O_2Cl_2$: C 66,1; H 5,5% Hallado : C 66,5; H 5,7%
3	Calculado para $C_{19}H_{18}O_3Cl_2$: C 62,5; H 5,0; Cl 19,4% Hallado : C 63,7; H 5,0; Cl 19,0%
4	Calculado para $C_{18}H_{24}O_2Cl_2$: C 63,0; H 7,0% Hallado : C 64,0; H 7,1%
5	Calculado para $C_{20}H_{20}O_2Cl_2$: C 66,1; H 5,6% Hallado : C 65,9; H 5,8%
6	Calculado para $C_{19}H_{16}O_3Cl_4$: C 52,6; H 3,7% Hallado : C 52,1; H 3,8%



TABLA 1 (Continuación)

Compuesto	Punto de fusión, °C, o Índice de Refracción	Análisis
2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopropano-carboxilato de 2,6-dimetilbencilo	n_D^{20} 1,5320	Calculado para $C_{15}H_{18}O_2Cl_2$: C 59,8; H 6,0% Hallado : C 60,2; H 6,0%
2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopropano-carboxilato de 2,6-dimetilbencilo	P.f. 77	Calculado para $C_{15}H_{18}O_4Cl_2$: C 54,1; H 5,4% Hallado : C 54,2; H 5,7%
2,2-dicloro-1,3-dimetilciclopropano-1-carboxilato de 4-allyl-2,6-di-etilbencilo	n_D^{19} 1,5278	Calculado para $C_{18}H_{22}O_2Cl_2$: C 63,3; H 6,5% Hallado : C 63,5; H 6,4%
2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopropano-carboxilato de 4-(propargiloximetil)bencilo	n_D^{20} 1,5380	Calculado para $C_{17}H_{18}O_3Cl_2$: C 59,8; H 5,3% Hallado : C 59,8; H 5,3%
2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopropano-carboxilato de 3-metoxibencilo	n_D^{20} 1,5333	Calculado para $C_{14}H_{16}O_3Cl_2$: C 55,5; H 5,3% Hallado : C 55,1; H 5,3%
2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopropano-carboxilato de 3-metoximetilbencilo	n_D^{21} 1,5241	Calculado para $C_{15}H_{16}O_3Cl_2$: C 56,8; H 5,7% Hallado : C 57,2; H 6,0%

5

10

15

20

25

2-9-72

TABLA 1 (Continuación)

	Compuesto	Punto de fusión, °C, o Índice de Refracción
5	2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopro- pano-carboxilato de 2,6-dime- tilbencilo	n_D^{20} 1,5320
10	2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopro- pano-carboxilato de 2,6-dime- toxibencilo	p.f. 77
	2,2-dicloro-1,3-dimetilciclopro- pano-1-carboxilato de 4-alil- -2,6-dimetilbencilo	n_D^{19} 1,5278
15	2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopro- pano-carboxilato de 4-(propar- giloimetil)bencilo	n_D^{20} 1,5380
20	2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopro- pano-carboxilato de 3-metoxi- bencilo	n_D^{20} 1,5333
	2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopro- pano-carboxilato de 3-metoxi- metilbencilo	n_D^{21} 1,5241

25

2-9-72



Análisis

Calculado para $C_{15}H_{18}O_2Cl_2$: C 59,8; H 6,0%

Hallado : C 60,2; H 6,0%

Calculado para $C_{15}H_{18}O_4Cl_2$: C 54,1; H 5,4%

Hallado : C 54,2; H 5,7%

Calculado para $C_{18}H_{22}O_2Cl_2$: C 63,3; H 6,5%

Hallado : C 63,5; H 6,4%

Calculado para $C_{17}H_{18}O_3Cl_2$: C 59,8; H 5,3%

Hallado : C 59,8; H 5,3%

Calculado para $C_{14}H_{16}O_3Cl_2$: C 55,5; H 5,3%

Hallado : C 55,1; H 5,3%

Calculado para $C_{15}H_{16}O_3Cl_2$: C 56,8; H 5,7%

Hallado : C 57,2; H 6,0%



Tabla 1 (Continuación)

Compuesto	Punto de fusión, °C, o Índice de Refracción	Análisis
2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopropano-carboxilato de 3-aliloxibencilo	n_D^{20} 1,5337	Calculado para $C_{16}H_{18}O_3Cl_2$: C 58,4; H 5,5; Cl 21,5% Hallado : C 58,7; H 5,5; Cl 21,4%
2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopropano-carboxilato de 3-propariloxibencilo	n_D^{20} 1,5394	Calculado para $C_{16}H_{16}O_3Cl_2$: C 58,8; H 4,9; Cl 21,7% Hallado : C 59,1; H 4,9; Cl 21,6%
2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopropano-carboxilato de 3-benzoilbencilo	n_D^{20} 1,6465	Calculado para $C_{20}H_{18}O_3Cl_2$: C 63,7; H 4,8; Cl 18,8% Hallado : C 64,2; H 4,9; Cl 18,7%
2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopropano-carboxilato de 3-benciloxibencilo	P.F. 64-65	Calculado para $C_{20}H_{20}O_3Cl_2$: C 63,3; H 5,3; Cl 18,7% Hallado : C 63,7; H 5,5; Cl 18,7%
2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopropano-carboxilato de 3-isopropoxibencilo	n_D^{20} 1,5210	Calculado para $C_{16}H_{20}O_3Cl_2$: C 58,0; H 6,1; Cl 21,4% Hallado : C 58,3; H 6,2; Cl 21,0%
2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopropano-carboxilato de 3-butoxibencilo	n_D^{20} 1,5182	Calculado para $C_{17}H_{22}O_3Cl_2$: C 59,1; H 6,4; Cl 20,5% Hallado : C 59,5; H 6,6; Cl 20,2%

5

10

15

20

25

TABLA 1 (Continuación)

5	Compuesto	Punto de fusión, °C, o Índice de Refracción	
	2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopro- pano-carboxilato de 3-aliloxi- bencilo	n_D^{20} 1,5337	
10	2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopro- pano-carboxilato de 3-propari- loxibencilo	n_D^{20} 1,5394	
	2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopro- pano-carboxilato de 3-benzoil- bencilo	n_D^{20} 1,6465	
15	2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopro- pano-carboxilato de 3-benciloxi- bencilo	p.f. 64-65	
20	2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopro- pano-carboxilato de 3-isopro- poxibencilo	n_D^{20} 1,5210	
	2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopro- pano-carboxilato de 3-butoxi- bencilo	n_D^{20} 1,5182	

25

2-9-72



Análisis

Calculado para $C_{16}H_{18}O_3Cl_2$: C 58,4; H 5,5; Cl 21,5%
 Hallado : C 58,7; H 5,5; Cl 21,4%

Calculado para $C_{16}H_{16}O_3Cl_2$: C 58,8; H 4,9; Cl 21,7%
 Hallado : C 59,1; H 4,9; Cl 21,6%

Calculado para $C_{20}H_{18}O_3Cl_2$: C 63,7; H 4,8; Cl 18,8%
 Hallado : C 64,2; H 4,9; Cl 18,7%

Calculado para $C_{20}H_{20}O_3Cl_2$: C 63,3; H 5,3; Cl 18,7%
 Hallado : C 63,7; H 5,5; Cl 18,7%

Calculado para $C_{16}H_{20}O_3Cl_2$: C 58,0; H 6,1; Cl 21,4%
 Hallado : C 58,3; H 6,2; Cl 21,0%

Calculado para $C_{17}H_{22}O_3Cl_2$: C 59,1; H 6,4; Cl 20,5%
 Hallado : C 59,5; H 6,6; Cl 20,2%

2030

TABLA 1 (Continuación)

Compuesto	Punto de fusión, °C, o Índice de Refracción	Análisis
2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopro- pano-carboxilato de 2-fenoxi- bencilo	n_D^{22} 1,5630	Calculado para $C_{19}H_{16}O_3Cl_2$: C 62,5; H 5,0; Cl 19,4% Hallado : C 62,6; H 5,1; Cl 19,2%
2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopro- pano-carboxilato de 3-(o-tolil- loxi)bencilo	n_D^{20} 1,5600	Calculado para $C_{20}H_{19}O_3Cl_2$: C 63,5; H 5,1% Hallado : C 63,1; H 5,4%
2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopro- pano-carboxilato de 2-cloro- -5-fenoxibencilo	n_D^{20} 1,5712	Calculado para $C_{19}H_{17}O_3Cl_3$: C 57,1; H 4,3; Cl 26,6% Hallado : C 57,4; H 4,4; Cl 26,9%

5

10

15

20

25

2-9-72

TABLA 1 (Continuación)

	Compuesto	Punto de fusión, °C, o Índice de Refracción
5	2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopro- pano-carboxilato de 2-fenoxi- bencilo	n_D^{22} 1,5630
10	2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopro- pano-carboxilato de 3-(<u>o</u> - <u>tol</u> i- loxi)bencilo	n_D^{20} 1,5600
	2,2-dicloro-3,3-dimetilciclopro- pano-carboxilato de 2-cloro- -5-fenoxibencilo	n_D^{20} 1,5712

15

20

25

2-9-72

263



Análisis

Calculado para $C_{19}H_{18}O_3Cl_2$: C 62,5; H 5,0; Cl 19,4%

Hallado : C 62,6; H 5,1; Cl 19,2%

Calculado para $C_{20}H_{19}O_3Cl_2$: C 63,5; H 5,1%

Hallado : C 63,1; H 5,4%

Calculado para $C_{19}H_{17}O_3Cl_3$: C 57,1; H 4,3; Cl 26,6%

Hallado : C 57,4; H 4,4; Cl 26,9%

26 SEP 1972



Ejemplo 5.- Actividad insecticida y acaricida

La actividad insecticida y acaricida de los compuestos de la invención se ensayó del modo siguiente:

5 I. Se preparó una disolución al 1,0 % en peso, en acetona, del compuesto a ser ensayado, y se recogió en una jeringa micrométrica. Se anestesiaron con dióxido de carbono moscas caseras (Musca domestica) hembras, adultas de dos a tres días, y se frotó enteramente una gota de 1 μ l de la disolución de ensayo sobre el abdomen ventral de cada una, siendo tratadas 20 moscas. Las moscas tratadas se mantuvieron durante 24 horas en jarrros de vidrio, conteniendo cada uno un poco de azúcar granulado como alimento para las moscas, y se registró
10 luego el porcentaje de individuos muertos y moribundos.
15

II. Una cantidad de 0,1 ml de una disolución al 1,0 % en peso del compuesto a ser ensayado en acetona se mezcló en un vaso con 100 ml de agua. Se añadieron veinte larvas de mosquito (Aedes aegypti) de 5-6 días de edad (4ª forma de la metamorfosis) y los vasos fueron almacenados durante 24 horas. Luego se registró el porcentaje de larvas muertas y moribundas.
20

III. Los compuestos se formularon como disoluciones o suspensiones en agua que contenía 20 % en peso de ace-
25



tona y 0,05 % en peso de Triton X 100 como agente humec-
tante. Las formulaciones contenían 0,7 % en peso del
compuesto a ser ensayado. Plantas de nabos y de habas,
podadas hasta dejarlas con una hoja cada una, fueron
5 rociadas sobre el envés de la hoja con la anterior for-
mulación. La pulverización se efectuó con una máquina
de aspersión que impelía 450 litros por hectárea, pasan-
do las plantas por debajo de la aspersión sobre una cin-
ta transportadora. Diez larvas de polilla (Plutella ma-
10 culipennis) de dorso marcado con rombos, en la 4ª forma
de la metamorfosis (8 días de edad), o diez escarabajos
de la mostaza (Phaedon cochleariae) adultos, de 1-2 se-
manas de edad, fueron colocados sobre la hoja rociada
de cada planta de nabo, y diez pulgones de la arveja
15 (Megoura viciae), ápteros (6 días de edad), fueron colo-
cados sobre la hoja rociada de cada planta de haba. Lue-
go se encerraron las plantas en probetas de vidrio equi-
padas en un extremo con una tapa de muselina. Los cóm-
putos de mortalidad se hicieron después de 24 horas.
20 IV. En ensayos contra ácaros de arañas de invernadero
(Tetranychus urticae), discos de hojas cortados a par-
tir de plantas de judías francesas fueron rociados en
la forma descrita en III. Una hora después de la asper-
sión, los discos se inocularon con 10 ácaros adultos.
25 Los cómputos de mortalidad se hicieron 24 horas después

26 SE



de la inoculación.

V. En ensayos contra larvas grandes de mariposa blanca (Pieris brassicae), discos de hojas cortados a partir de hojas de coles fueron rociados del modo descrito en III. Diez larvas en la 3ª forma de la metamorfosis (8-10 días de edad), fueron colocadas sobre los discos dentro de pares de discos de Petri. Los cómputos de mortalidad se hicieron 24 horas después de la inoculación.

Los resultados de estos ensayos se presentan en la Tabla 2, en la que A denota mortalidad completa, B mortalidad parcial y C ninguna mortalidad de las especies ensayadas, y en la que las especies ensayadas se designan del modo siguiente:

M.d. = *Musca domestica*

A.a. = *Aedes aegypti*

P.c. = *Phaedon cochleariae*

P.m. = *Plutella maculipennis*

P.b. = *Pieris brassicae*

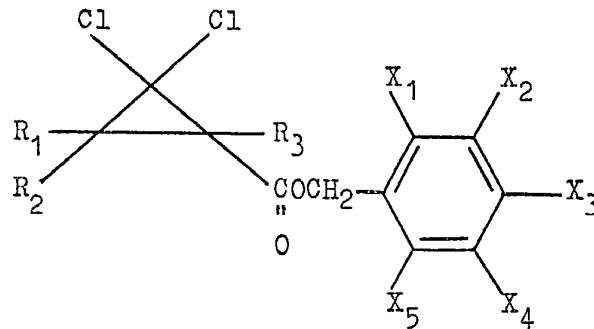
M.v. = *Megoura viciae*

T.u. = *Tetranychus urticae*

2-9-72



TABLA 2



10

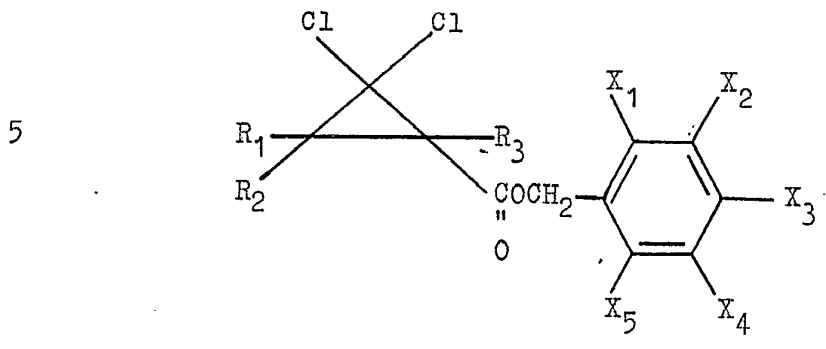
Compuesto								Actividad pesticida						
R ₁	R ₂	R ₃	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	M. d.	A. a.	P. c.	P. m.	P. b.	M. v.	T. u.
CH ₃	CH ₃	H	Cl	H	H	H	Cl	A	A	A	A	A	B	A
CH ₃	CH ₃	H	Br	-OCH ₂ O-		H	H	C	A	C	C	-	C	C
CH ₃	CH ₃	H	H	-OCH ₂ O-		H	H	C	A	C	B	-	B	B
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	B	A	B	B	A	A	A
CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H	H	H	C	B	C	C	-	B	A
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₂ CH=CH ₂	H	CH ₃	A	A	A	A	A	A	A
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	B	B	C	C	-	C	A

25

2-9-72



TABLA 2 (Continuación)



10

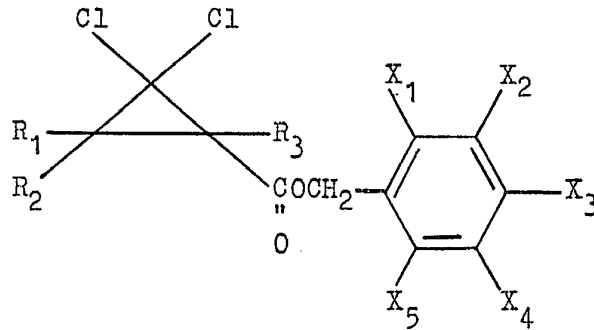
Compuesto								Actividad pesticida						
R_1	R_2	R_3	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	M. d.	A. a.	P. c.	P. m.	P. b.	M. v.	T. u.
CH_3	CH_3	H	CH_3	H	H	H	H	C	A	C	C	-	C	A
CH_3	CH_3	H	H	H	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	H	H	B	A	B	B	-	B	B
CH_3	CH_3	H	CH_3	H	CH_3	H	CH_3	B	A	A	A	A	A	B
C_6H_5	H	H	H	H	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	H	H	B	B	C	B	-	A	C
CH_3	CH_3	H	H	H	CH_2OCH_3	H	H	C	A	C	C	-	C	A
CH_3	CH_3	H	CH_3	H	CH_3	H	H	C	A	C	C	-	A	A
CH_3	CH_3	H	CH_3	H	H	H	CH_3	B	A	C	A	A	A	A
CH_3	CH_3	H	H	OC_6H_5	H	H	H	A	A	A	A	A	B	B

25

26 SEP 1972

TABLA 2 (Continuación)

5



10

Compuesto								Actividad pesticida						
R ₁	R ₂	R ₃	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	M. d.	A. a.	P. c.	P. m.	P. b.	M. v.	T. u.
CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₂ C ₆ H ₅	H	H	H	A	A	B	C	A	A	B
CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ CH=CH ₂	H	CH ₃	B	A	C	B	A	B	A
CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₂ OCH ₂ C=CH	H	H	C	A	C	B	-	B	B
CH ₃	CH ₃	H	H	OCH ₂ C=CH	H	H	H	A	A	C	C	-	A	C
CH ₃	CH ₃	H	H	COC ₆ H ₅	H	H	H	C	A	A	A	A	B	C
CH ₃	CH ₃	H	H	OiC ₃ H ₇	H	H	H	C	A	C	C	-	B	A

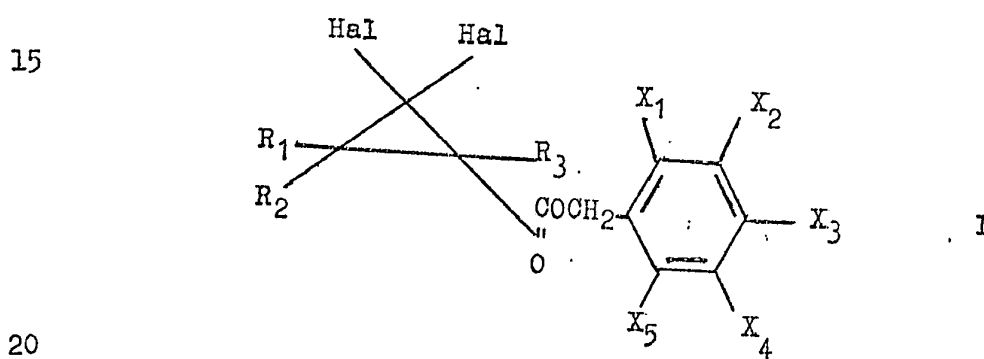
25

2-9-72

REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Certificado de Adición en España, son los siguientes:

10 1.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 401.979, solicitada el 21 de Abril de 1.972, por: "Procedimiento para la preparación de una composición pesticida", conteniendo esta composición, como ingrediente activo, un derivado de ciclopropano-carboxilato de bencilo de fórmula general:

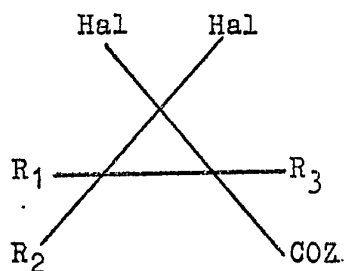


en donde Hal representa un átomo de halógeno; R_1 representa un grupo alcohilo o fenilo; R_2 y R_3 representan, cada uno, un átomo de hidrógeno o un grupo alcohilo; y los grupos X_1 - X_5 , que pueden ser idénticos o diferentes,

25

haciendo reaccionar un haluro de ácido de fórmula:

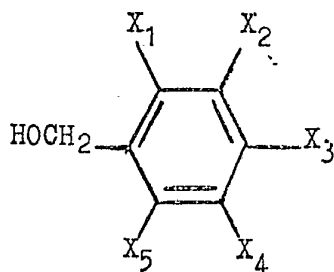
5



10

en donde Z representa un átomo de halógeno, con un derivado del alcohol bencílico de fórmula:

15



20

3.- Mejoras de acuerdo con las reivindicaciones 1ª ó 2ª, según las cuales la reacción se lleva a cabo en presencia de un aceptador de haluro de hidrógeno.

25

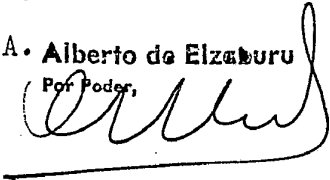
4.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 401.979, solicitada el 21 de Abril de 1972, por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION PESTICIDA".

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

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

Madrid, 20.11.1977

P.A. Alberto de Elzaburu
Por Poder,



MCC.
17-5-77

