

414958

P. 54.295.-

26 AGO



File Z-300

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de ZOECON CORPORATION

entidad norteamericana

establecida en 975 California Avenue, Palo Alto, California 94304, Estados Unidos de América

por: "METODO DE PRODUCCION DE COMPUESTOS DE CICLOPROPAN-
METILO

ANULADO
PROHIBIDA LA COPIA
Y LA EXEDICION DE
COPIAS Y CERTIFICACIONES

24.8.75



Sumario del descubrimiento:

Compuestos orgánicos caracterizados por un grupo ciclopropanmetilo, síntesis de los mismos y composiciones de los mismos para el control de ácaros.

5 Esta invención se relaciona con compuestos novedosos, síntesis de los mismos, composiciones de los mismos y el control de ácaros.

10 Los compuestos de la invención presente son efectivos en el control de ácaros rojos (arañuelas rojas). Los ácaros rojos se comen las plantas y causan daños serios a árboles frutales, cosechas del campo, plantas de invernadero y otra vegetación. Se alimentan del follaje o fruto de plantas y árboles y atacan una gran variedad de plantas y árboles debido a su amplia distribución. Acaros de la familia Tetranychidae, tales como *Tetranychus urticae*, *Tetranychus atlanticus*, *Tetranychus bioculatus*, *Tetranychus canadensis*, *Tetranychus cinnabarinus* y *Tetranychus pacificus*, así como *Panonychus ulmi*, *Panonychus citri* y demás especies similares, son particularmente interesantes biológicamente e importantes económicamente.

20 Los compuestos de la invención presente, de la fórmula A siguiente, son agentes efectivos para el control de ácaros.

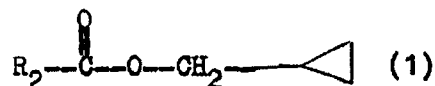
25



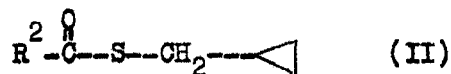
ralmente se emplea una concentración inferior a 25% del compuesto activo aunque concentraciones mayores del compuesto activo pueden usarse dependiendo del tipo de aparato aplicador. Las formulaciones pueden incluir agentes emulsificantes y agentes humectantes para ayudar en la aplicación y efectividad del ingrediente activo.

Incluidos con los compuestos de fórmula A están:

10 Esteres carboxílicos de fórmula I (W es $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O} \end{matrix}$)



15 Tioésteres de fórmula II (W es $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{S}- \end{matrix}$)



20 Ésteres de fórmula III (W es -O-)



Tioéteres de fórmula IV (W es -S-)



25 Típicos ésteres y tioésteres de fórmulas



I y II son aquéllos en los que R^2 es alquilo de diez a veintidos átomos de carbono substituido opcionalmente por, por emple, uno o dos grupos alcoxilo de uno a cuatro átomos de carbono; alquenilo de diez a veintidos átomos de carbono substituido opcionalmente por, por ejemplo, uno o dos grupos alcoxilo de uno a cuatro átomos de carbono; alquinilo de diez a veintidos átomos de carbono substituido opcionalmente por, por ejemplo, uno o dos grupos alcoxilo de uno a cuatro átomos de carbono; arilo substituido opcionalmente por, por ejemplo, uno o dos grupos alcoxilo; ó $-A-$ en donde A es alquileno de uno a veinte átomos de carbono, alquenileno de dos a veinte átomos de carbono, o alquinileno de dos a veinte átomos de carbono.

Compuestos preferidos de fórmulas I que poseen actividad particularmente buena para el control de ácaros son aquellos compuestos en los que R^2 contiene de once a diez y ocho átomos de carbono substituido opcionalmente por, por ejemplo, uno o dos grupos alcoxilo de uno a cuatro átomos de carbono, ó A contiene entre dos y doce átomos de carbono.

Típicos éteres y tioéteres de fórmulas III y IV son aquéllos en los que R^2 es alquilo de diez a veintidos átomos de carbono ó $-R^8-O-\overset{O}{\parallel}C-R^9$, en donde R^8 es alquinileno de uno a cuatro átomos de carbono y R^9



es alquilo de uno a diez átomos de carbono.

Compuestos preferidos de las formulas III y IV que poseen actividad particularmente buena para el control de ácaros son aquellos compuestos en los que R² es -R⁸-O-C(=O)-R⁹ y el número total de átomos de carbono en los grupos R⁸ y R⁹ es entre diez y catorce.

Los ésteres carboxílicos de fórmula I se preparan por reacción de un haluro de ácido, tal como el cloruro de ácido, de fórmula R²-COX (X es bromo o cloro) con alcohol ciclopropilmetílico neto o en un solvente orgánico inerte a la reacción tal como un solvente tipo hidrocarburo o éter. Usualmente se emplea un exceso del alcohol y la reacción procede satisfactoriamente a temperatura ambiente aunque temperaturas mayores o menores pueden usarse.

Los tioésteres de fórmula II pueden prepararse por la reacción de un haluro de ácido (R²-COX) con ciclopropilmetil mercaptano en un solvente orgánico inerte a la reacción y por lo general en presencia de piridina. Alternativamente, los tioésteres pueden prepararse por reacción de un tioácido de fórmula R²-COSH con un haluro de fórmula $\triangle\text{---CH}_2\text{-X}$ en un solvente orgánico inerte a la reacción y en presencia de una base, por ejemplo, un alcóxido de metal al-



calino o similar. Puede agregarse piridina si se desea.

Los éteres de fórmula III pueden prepararse por reacción de un haluro de fórmula $\triangle\text{-CH}_2\text{-X}$ con una sal de metal alcalino o una sal de metal alcalino-térreo del alcohol $\text{R}^2\text{-OH}$ en un solvente orgánico inerte a la reacción. Alternativamente, puede prepararse una sal del alcohol ciclopropilmetílico in situ, la cual se hace reaccionar con un haluro de fórmula $\text{R}^2\text{-X}$ en un solvente orgánico inerte a la reacción.

Similarmente, los tioéteres de fórmula IV pueden prepararse por reacción de un mercaptano de fórmula $\text{R}^2\text{-SH}$ con un haluro de fórmula $\triangle\text{-CH}_2\text{X}$. Esta reacción se lleva a cabo en presencia de una base, tal como una sal de metal alcalino, e.g., hidróxido de sodio, hidruro de sodio o un alcóxido de sodio en un solvente inerte a la reacción. Alternativamente, un haluro de fórmula $\text{R}^2\text{-X}$ se hace reaccionar con una sal de metal alcalino de ciclopropilmetil mercaptano en un solvente orgánico.

Alcohol ciclopropilmetílico puede prepararse como se describe por Sarel y Newman, J. Am. Chem. Soc. 78, 5416 (1956); Sneen et al., ibid, 83, 4843 (1961); Siegel y Bergstron, ibid, 72, 3815 (1950) y 74, 145 (1952); Patentes Norte-americanas 2,294,084 y 3,074,984;



y referencias citadas en dichos artículos.

Materiales de partida apropiados, de fórmula R^2-COX , se preparan por tratamiento del ácido R^2-COOH con cloruro de oxalilo, cloruro de tionilo, tribromuro de fósforo o tricloruro de fósforo, pentabromuro o pentacloruro de fósforo y demás similares. Típicos ácidos R^2-COOH que se pueden emplear como materia prima en la práctica de la invención presente son: ácido cáprico, ácido un-decanoico, ácido láurico, ácido tri-
10 decanoico, ácido tetradecanoico, ácido pentadecanoico, ácido docosanoico, ácido tetracosanoico, ácido malónico, ácido succínico, ácido flutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido
15 brassílico y ácido farnesenoico. Precursores particularmente útiles son los ácidos grasos superiores, i. e., un ácido monocarboxílico conteniendo una cadena ininterrumpida de por lo menos siete átomos de carbono unida a un carboxilo. El ácido graso superior puede ser saturado o insaturado y la cadena extensa o
20 ramificada. En el caso de los éteres, tioéteres y carbonatos de la presente invención, los precursores apropiados son derivables de los ácidos grasos superiores, tales como los haluros, alcoholes y mercaptanos en C-1 de los mismos.

25 Aunque en la práctica de la invención pre-



sente no es necesario limitar la longitud de la cadena en el caso de los radicales orgánicos acíclicos monovalentes, el radical orgánico tendrá usualmente una longitud de cadena de cinco a treinta átomos de carbono, la cual puede ser saturada o insaturada y ramificada o extensa. El radical puede contener uno o más heteroátomos en la cadena, tales como oxígeno, azufre o nitrógeno. El radical organo-acíclico puede estar substituido por uno o más heteroátomos tales como hidroxilo, átomo de halógeno, alcoxi, amino o alquiltio. El radical orgánico R^2 puede ser también alicíclico incluyendo radicales carbocíclicos y heterocíclicos. El radical orgánico R^2 puede ser también un grupo arilo o alcarilo de seis a alrededor de quince átomos de carbono.

El término "alquilo", aquí empleado, se refiere a un grupo hidrocarbonado, de cadena extensa o ramificada, de uno a treinta átomos de carbono. e.g., metilo, etilo, propilo, i-propilo, n-butilo, s-butilo, t-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-metiloctilo, nonilo, decilo, undecilo, 2-metilundecilo, 6-metilundecilo, dodecilo, pentadecilo y demás similares. El término "alquilo inferior" se refiere a un grupo alquilo de uno a seis átomos de carbono.

El término "alqueno", aquí empleado, se refiere a una cadena de carbono insaturada, de cadena



extensa o ramificada, de dos a treinta átomos de carbono que tiene entre uno y tres sitios de insaturación olefínica, e.g., vinilo, etenilideno, 2-butenilo, 2-pentenilo, butilideno, 2,5-pentadienilo, 9-octadecenilo, 5 9,12-octadecadienilo, 9-hexadecenilo, 3,7-dimetilhepta-2,6-dienilo, 6-octadecenilo, 3,6,10-trimetilundeca-2,4-dienilo y demás similares. Cuando está modificado por "inferior", el grupo alqueno tiene de dos a seis átomos de carbono. El término "alquinilo", aquí empleado, 10 se refiere a una cadena de carbono insaturada, de cadena extensa o ramificada, de dos a veintidos átomos de carbono que tiene uno o dos sitios de insaturación acetilénica, e.g., etinilo, propinilo, 2-butinilo, 2-decinilo, 9-octadecinilo, 2,5-dimetilheptinilo y demás 15 similares. Cuando está modificado por el término "inferior," el grupo alquinilo tiene de dos a seis átomos de carbono.

El término "alcoxi", aquí empleado, se refiere a metoxi, etoxi, n-propoxi, i-propoxi, n-butoxi, i-butoxi, s-butoxi, y t-butoxi. 20

El término "aralquilo", aquí empleado, se refiere a un grupo hidrocarbonado monovalente en el que un átomo de hidrógeno de un grupo alquilo que tiene una longitud de la cadena de uno a seis átomos de carbono, está substituido por un grupo arilo, tal como 25



bencilo, fonetilo, metilbencilo, naftilmetilo y naftiletilo, conteniendo entre siete y quince átomos de carbono.

5 El término "arilo", aquí empleado, se refiere a un grupo hidrocarbonado aromático monovalente conteniendo de seis a catorce átomos de carbono tal como fenilo, tolilo, xililo, mesitilo, naftilo, etilfenilo, t-butilfenilo e isopropilfenilo, nitrofenilo, clorofenilo, metoxifenilo y metiltiofenilo.

10 El término "alquileno" se refiere a un grupo alquileno bivalente incluyendo alquileno de cadena ramificada, de uno a veinte átomos de carbono.

15 El término "alquenileno" se refiere a un grupo alquenileno bivalente incluyendo alquenileno de cadena ramificada, de dos a veinte átomos de carbono.

El término "alquinileno" se refiere a un grupo alquinileno bivalente incluyendo alquinileno de cadena ramificada, de dos a veinte átomos de carbono.

20 Los ejemplos que siguen se proveen para ilustrar la práctica de la invención presente. La temperatura está dada en grados Centígrados.

E j e m p l o 1.-

25 A una solución en agitación de 3.01 g de ácido laúrico en benceno, bajo nitrógeno, se agregan 5.8 g de cloruro de oxalilo. La mezcla se agita a tempe-

28.5.73



ratura ambiente por dos horas y entonces se concentra el vacío a 40°. Al concentrado se agrega benceno reciente y 3.25 g de alcohol ciclopropilmetílico. La solución se agita durante la noche a temperatura ambiente y se diluye después con agua. La mezcla reaccionante se trabaja lavándola con agua y salmuera, secando sobre sulfato de calcio, concentrando la fase orgánica a presión reducida y purificando por destilación para dar laurato de ciclopropilmetilo (n-dodecanoato de ciclopropanmetilo), punto de ebullición (baño) 90° a 0.005 mm.

E j e m p l o 2.-

Se agita bajo nitrógeno una solución de 3.1 g de ácido 11-metoxi-3,7,11-trimetildodec-2-enoico en benceno seco y se le agregan 4.6 g de cloruro de oxalilo. La mezcla reaccionante se agita a temperatura ambiente por dos horas. El solvente y el exceso de cloruro de oxalilo se eliminan al vacío y se agrega entonces benceno reciente hasta tener una solución, seguido por 3.0 g de alcohol ciclopropanmetílico. La mezcla reaccionante se agita durante la noche a temperatura ambiente y después se trabaja según se ha descrito en el Ejemplo 1 para dar 11-metoxi-3,7,11-trimetildodec-2-enoato de ciclopropanmetilo, punto de ebullición 90° (baño) a 0.001mm.



E j e m p l o 3.-

A 1.56 g de ácido 3,7, 11-trimetildodec-2-enoico, bajo nitrógeno, se agrega benceno seco y cloruro de oxalilo (2.4.g). La mezcla se agita dos horas y entonces se concentra in vacuo. Al concentrado se agrega benceno seco reciente y 1.6 g de alcohol ciclopropilmetílico, y la mezcla se agita durante la noche a temperatura ambiente. La reacción se trabaja vertiendo en agua y extrayendo con éter. La fase orgánica se lava con salmuera, se agita sobre alúmina neutrá (Act. III), se concentra a presión reducida y se purifica por destilación para dar 3,7,11-trimetildodec-2-enoato de ciclopropilmetilo, punto de ebullición 90° (baño) a 0.005 mm.

E j e m p l o 4.-

A una solución en agitación de 3.42 g de ácido 11-metoxi-3,7,11-trimetildodeca-2,4-dienoico (predominantemente trans, trans) en benceno seco, bajo nitrógeno, se agregan 3.5 ml de cloruro de oxalilo. La mezcla reaccionante se agita por dos horas a temperatura ambiente y después se elimina el solvente y cualquier exceso de cloruro de oxalilo in vacuo. Entonces se agregan alrededor de 130 ml de benceno seco reciente seguido por 4.46 g de alcohol ciclopropilmetílico y la mezcla reaccionante se agita bajo nitró-



geno durante la noche. La reacción se trabaja vertien-
do en agua, lavando con salmuera, secando sobre sul-
fato de calcio, eliminando el solvente in vacuo y agi-
tando el concentrado en pentano con alúmina neutra. El
5 pentano se elimina para dar 11-metoxi-3,7,11-trimetil-
dodeca-2,4- dienoato de ciclopropilmetilo que se puri-
fica por destilación para rendir un producto que tiene
un punto de ebullición de 90° (baño) a 0.01 mm.

E j e m p l o 5.-

10 Se disuelve cloruro de palmitoilo (3.3 g) en
alrededor de 100 ml de benceno seco, bajo nitrógeno, y
se agregan entonces 2.9 ml de alcohol ciclopropilmetí-
lico. La mezcla reaccionante se agita durante la noche
a temperatura ambiente bajo nitrógeno. La reacción se
15 vierte en agua destilada, se lava con agua y salmuera,
se seca sobre sulfato de calcio y el solvente se eli-
mina para rendir palmitato de ciclopropilmetilo, pun-
to de ebullición 110° (baño) a 0.01 mm (sólido y lí-
quido, con el líquido solidificándose al reposar a
20 temperatura ambiente) que puede purificarse por cro-
matografía.

E j e m p l o 6.-

25 A una solución de 3.05 g de ácido trans-ci-
námico en benceno seco se agregan 5 ml de cloruro de
oxalilo. La mezcla reaccionante se agita a temperatu-



ra ambiente, bajo nitrógeno, por dos horas. El solvente se elimina in vacuo y se reemplaza por benceno seco reciente y se agregan 3.9 ml de alcohol ciclopropilmetílico. La mezcla reaccionante se agita durante la
5 noche a temperatura ambiente bajo nitrógeno. La reacción se trabaja lavando con agua y salmuera, secando sobre sulfato de calcio y evaporando a presión reducida y destilando fraccionalmente para obtener el éster ciclopropilmetílico del ácido transcinámico, punto de
10 ebullición 100° (baño) a 0.1 mm.

El proceso de este Ejemplo se repite para preparar el éster ciclopropilmetílico del ácido cúmico usando 0.02 mole de ácido cúmico, 0.06 mole de cloruro de oxalilo y 0.04 mole de alcohol ciclopropilmetílico en benceno seco.
15

E j e m p l o 7.-

Se prepara el cloruro de ácido de cada uno de ácido esteárico, ácido mirístico, ácido undecanoico, ácido tridecanoico, ácido margárico, ácido penta-
20 decanoico, ácido araquídico, ácido tricosanoico, ácido behénico y ácido heneicosanoico por reacción con cloruro de oxalilo en benceno usando los procedimientos descritos arriba y entonces se hace reaccionar 0.1 mole de cada cloruro de ácido con 0.25 mole de alcohol ciclopropilmetílico en benceno para dar el éster ciclo-
25



propilmetílico respectivo de cada ácido.

Ejemplo 8.-

El cloruro de ácido del ácido 3,7,11-trimetildodeca-2,4-dienoico (0.1 mole) se hace reaccionar
5 con 0.2 mole de alcohol ciclopropilmetílico en benceno para rendir 3,7,11-trimetildodeca-2,4-dienoato de ciclopropilmetilo.

Ejemplo 9.-

a) A una mezcla de 3.46 g de hidrosulfuro
10 de sodio anhidro y 14 ml de dimetilformamida se agregan, enfriando, 4.0 g de cloruro de ciclopropilmetilo. Después de permanecer reposando por dos horas a temperatura ambiente, se agrega agua y éter, se separa la fase acuosa y se extrae con éter, y las fases orgánicas
15 se combinan, se lavan con salmuera, se secan sobre sulfato de calcio, se filtran y destilan para dar ciclopropilmetil mercaptano, que hierve a 97-98° a 1 atm.

b) A una solución de 6.0 g de ácido 11-metoxi-3,7,11-trimetildodeca-2,4-dienoico, y 125 ml de benceno seco, en un baño de agua, se agregan 6 ml de cloruro de oxalilo. Pasadas 1.5 horas se calienta la mezcla reaccionante a 60° durante 0.5 horas. El solvente se elimina in vacuo. Al concentrado se agregan alrededor de 120 ml de benceno seco y 8.0 g de ciclopropil
25 metil mercaptano preparado como en a) arriba. La mez-



5 cla reaccionante se agita por dos horas y después se
refluja suavemente por alrededor de doce horas. Des-
pués de enfriar, la mezcla se vierte en agua y se agre-
ga éter. La fase orgánica se lava con bicarbonato de
sodio acuoso y salmuera, se seca sobre sulfato de cal-
cio y el solvente se evapora a presión reducida para
dar 11-metoxi-3,7,11-trimetildodeca-2,4-dientioato de
S-(ciclopropilmetilo), que puede purificarse adicional-
mente por cromatografía.

10 Empleando una cantidad equivalente de cada
uno de ácido dodecanoico y ácido hexadecanoico en el
proceso de este Ejemplo se preparan dodecatioato de
S-(ciclopropilmetilo) y hexadecatioato de S-(ciclopro-
pilmetilo).

15 Ejemplo 10.-

20 Una solución de 0.01 mole del cloruro de áci-
do octadecanoico, 0.03 mole de ciclopropilmetil mercap-
tano y benceno seco se agita a temperatura ambiente
durante alrededor de veinticuatro horas bajo nitróge-
no. Se agrega éter y bicarbonato de sodio saturado y
se separa la fase orgánica. La fase orgánica se lava
con bicarbonato de sodio acuoso y salmuera, se seca
sobre sulfato de calcio y el solvente se evapora para
dar octadecatioato de S(ciclopropilmetilo).

25 A 135 g (1 mole) de bromuro de ciclopropan-



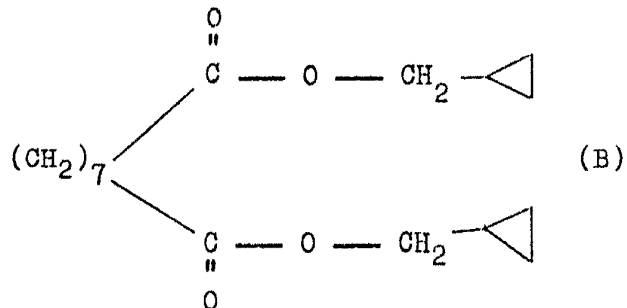
metilo se agrega una solución de 80 g de tiourea en 50 ml de agua y 100 ml de etanol. La mezcla reaccionante se agita y refluja por alrededor de dos horas. Entonces se agrega una solución de 60 g de hidróxido de sodio en 500 ml de agua y la mezcla se refluja por alrededor de dos horas. La mezcla reaccionante se concentra entonces a presión reducida para eliminar la mayor parte del solvente. El concentrado se acidifica agregando cuidadosamente ácido clorhídrico helado y se extrae con éter. El extracto etéreo se lava con agua, se seca sobre sulfato de calcio y el éter se elimina para dar ciclopropilmetil mercaptano, que puede purificarse adicionalmente por destilación con vacío de bomba de agua.

15 E j e m p l o 11.-

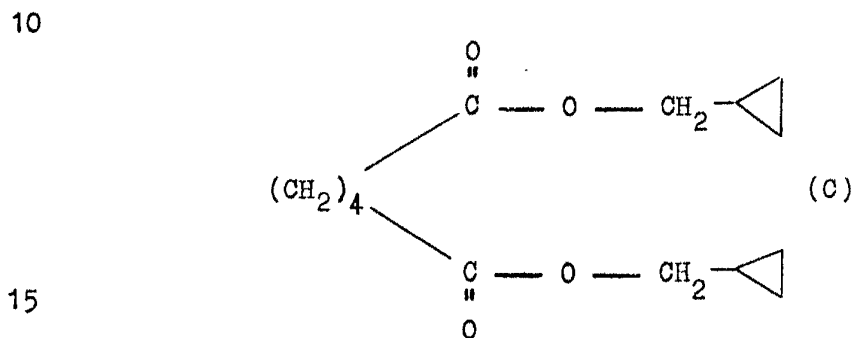
Una solución de 0.1 mole del cloruro de ácido azelaico, 0.6 mole de alcohol ciclopropilmetílico y benceno seco, bajo nitrógeno, se agita a temperatura ambiente durante alrededor de veinticuatro horas. La reacción se trabaja como anteriormente para dar el diéster ciclopropilmetílico del ácido azelaico (B), punto de ebullición 120° (baño) a 0.05 mm.

20
28.5.73

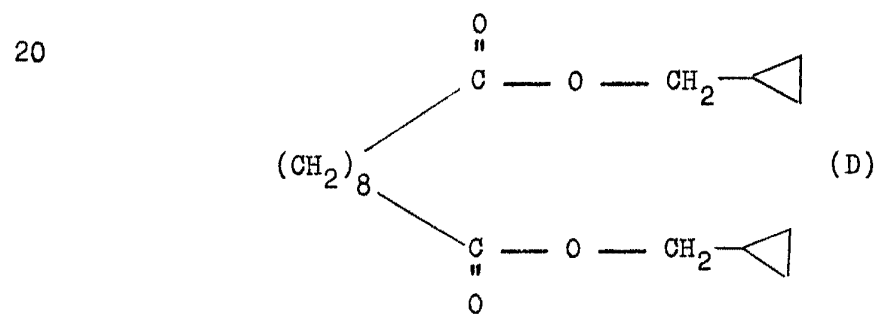
25



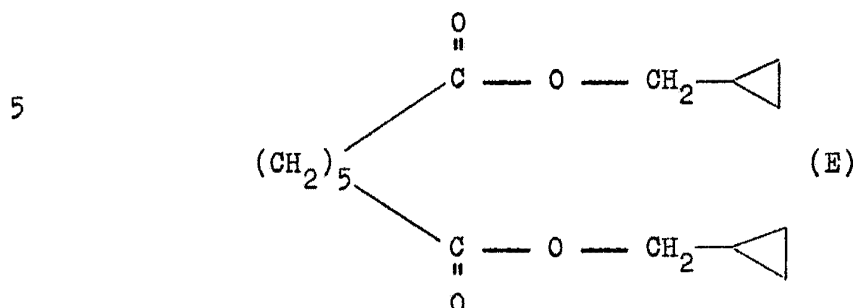
En la misma forma se prepara el diéster ciclopropilmetílico del ácido adípico (C), punto de ebullición 120° (baño) a 0.1 mm.



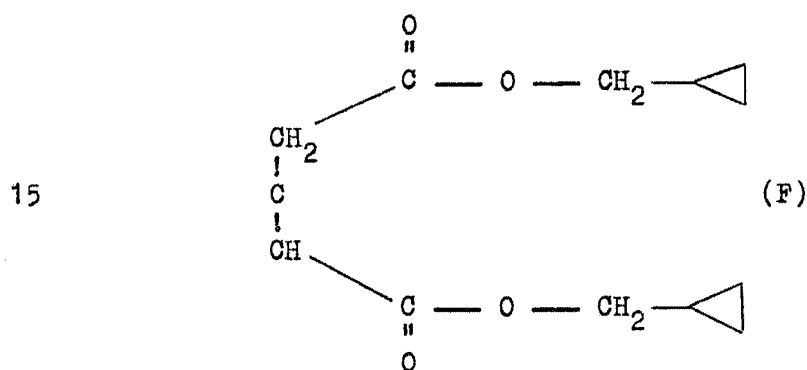
El diéster ciclopropilmetílico del ácido se bácico (D), punto de ebullición 130° (baño) a 1.5 mm.



El diéster ciclopropilmetílico del ácido pi
mérico (E), punto de ebullición 120° (baño) a 0.05 mm.

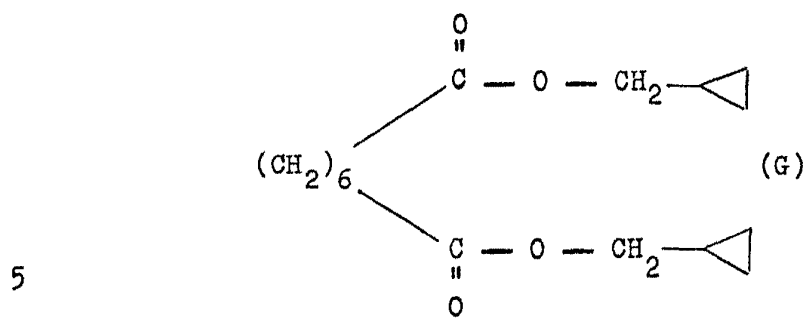


10 El diéster ciclopropilmetílico del ácido glu
tácónico (F), punto de ebullición 90° (baño) a 0.1 mm.

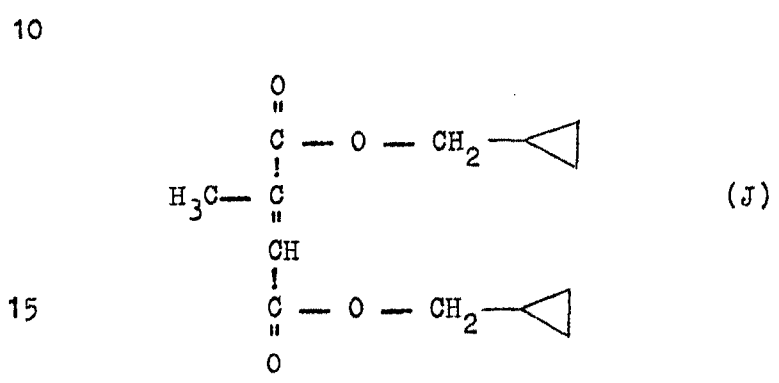


20 El diéster ciclopropilmetílico del ácido
subérico (G), punto de ebullición 130° (baño) a
1.5 mm.

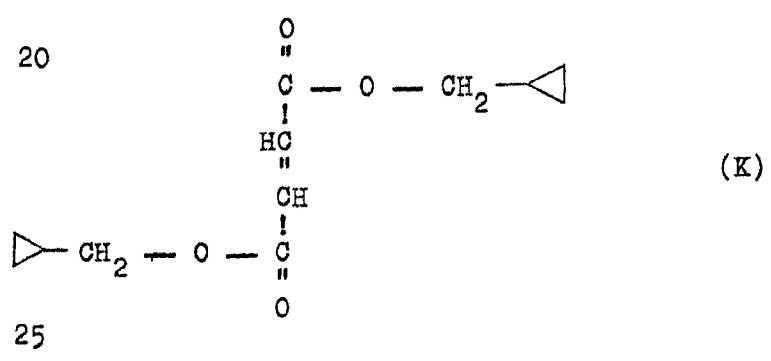
25



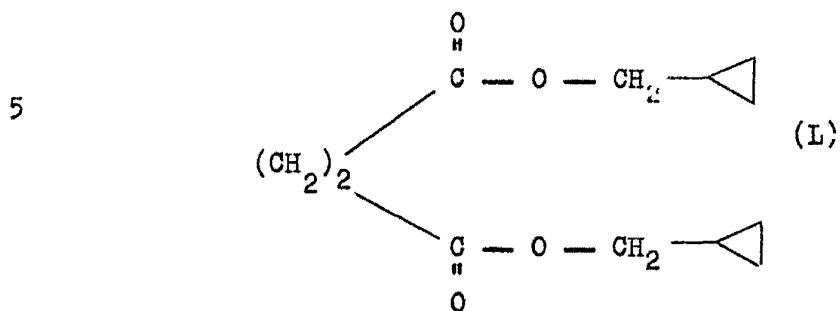
El diéster ciclopropilmetílico del ácido citracónico (J), punto de ebullición 90° (baño) a 0.1 mm.



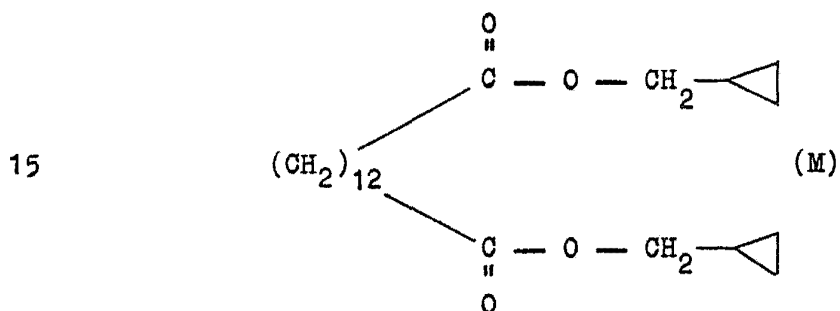
El diéster ciclopropilmetílico del ácido fu márico (K), punto de ebullición 83° (baño) a 0.03 mm.



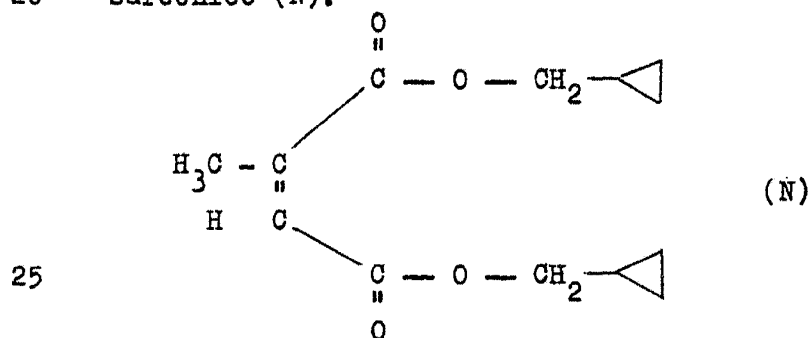
El diéster ciclopropanmetílico del ácido suc
cínico (L), punto de ebullición 78^u (baño) a 0.05 mm.



10 El diéster ciclopropanmetílico del ácido
1,12-dodecandicarboxílico (M).



20 El diéster ciclopropanmetílico del ácido me
sarcónico (N).





E j e m p l o 12.-

5 Siguiendo el proceso del Ejemplo 5, se prepara n-nonadecanoato de ciclopropilmetilo usando el cloruro de ácido del ácido n-nonadecanoico y alcohol ciclopropilmetílico.

E j e m p l o 13.-

10 Se agrega lentamente alcohol laurílico (0.01 mole) en diglima a una suspensión de hidruro de sodio (0.01 mole) en diglima, bajo nitrógeno y con agitación. Una vez completada la adición se agrega, enfriando, bromuro de ciclopropilmetilo (0.015 mole). La mezcla reaccionante se agita a temperatura ambiente hasta que se completa la eterificación, lo que se observa mediante cromatoplasas. La mezcla se vierte entonces en agua y se extrae con éter. La fase orgánica se lava con hidróxido de sodio diluido, agua y salmuera, se seca sobre sulfato de calcio y el solvente se evapora para dar el éter ciclopropilmetílico del alcohol laurílico, que puede purificarse adicionalmente por cromatografía.

15

20

El éter ciclopropilmetílico del alcohol palmitílico se prepara con el procedimiento anterior.

E j e m p l o 14.-

25 Una mezcla de 0.02 mole de la sal de sodio de ciclopropilmetil mercaptano (preparada a partir de



hidróxido de sodio y ciclopropilmetil mercaptano) y
0.01 mole de bromuro de laurilo (bromuro de n-dodeci-
lo) en dimetilformamida se calienta a alrededor de 40°,
agitando bajo nitrógeno, hasta que virtualmente desapa-
rece toda la materia prima según lo va indicando la
5 cromatoplaca. La reacción se trabaja diluyendo con agua
y agregando éter. La fase orgánica se separa, se lava,
se seca y se concentra a presión reducida para dar 1-
-(ciclopropanmetiltio)-dodecano, punto de ebullición
10 102° (baño) a 0.06 mm.

Compuestos tales como el cloruro de 11-meto-
xi-3,7,11-trimetildodeca-2,4-dienoilo pueden prepararse
según se describe en la solicitud de patente con
Número de Serie 196,800, archivada el 8 de Noviembre
15 de 1971, cuya exposición se incorpora con referencia.
Compuestos tales como el cloruro de 3,7,11-trimetil-
-dodeca-2,4-dienoilo pueden prepararse según se descri-
be en la solicitud de patente con Número de Serie
187,898, archivada el 8 de Octubre de 1971, cuya expo-
20 sición se incorpora como referencia.

La efectividad de los compuestos de la in-
vención presente se demuestra a continuación.

TABLA I

Tetranychus urticae adultos se dejaron ovi-
25 posicionar por cuarenta y cuatro horas en la parte interior
de discos (1 cm) de hojas del ricinio en algodón húmedo.



Pasadas veinticuatro horas se quitaron los adultos de los discos de hojas y éstos se sumergieron en soluciones de acetona de los compuestos a las concentraciones indicadas.

5 Después de sumergirlos por un segundo, se deja secar el solvente en los discos de hojas y éstos se pegaron entonces a una caja petri de plástico para evitar que se arruguen.

10 Cinco días más tarde (cuando todos los huevos en los discos sin tratar han emergido), se calcula el número de huevos no-emergidos como un porcentaje del número total presente originalmente.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

15

Compuesto	control	0.01	0.1	1	% Concentración
(1)	7	15	100	100	% no-emergencia
(2)	2	85	100	100	
(3)	0	97	100	100	

20

(1) 11-metoxi-3,7,11-trimetildodeca-2,4-dienoato de ciclopropilmetilo (predominantemente trans, trans).

(2) n-dodecanoato de ciclopropilmetilo.

(3) palmitato de ciclopropilmetilo.

25



TABLA II

Mismo procedimiento usado como para la Ta-
bla I excepto que los huevos se conservaron por perio-
dos de veinticuatro, cuarenta y ocho y setenta y dos
5 horas antes del tratamiento. El compuesto empleado fue
n-dodecanoato de ciclopropanmetilo en acetona.

Resultados:

10	huevos (edad)	0.03	0.1	% Concentración
	0-24 horas	100	100	% no-emergencia
	24-48 horas	100	100	
	48-72 horas	100	100	
15	72-96 horas	93	100	

TABLA III

EVALUACION LARVAL DE TERANYCHUS URTICAE

Adultos se dejaron oviposicionar sobre hojas
20 de haba confinados en círculos de 1.5 cm de pegamento
Tanglefoot (como barrera para los ácaros). Pasadas
veinticuatro horas se secaron los adultos. Todos los
huevos emergieron después de seis días de haber quita-
do los adultos. Entonces se rociaron a presión las ho-
25 jas, hasta casi derrame, con los compuestos diluidos



en Tween 20 al 0.1% en agua. Se evaluó la mortalidad después de setenta y dos horas de haber rociado. La concentración de compuesto activo fue de 0.1%.

Resultados:

5

Compuesto	% Mortalidad	Control (formulación sola)
(4)	81	29
(5)	100	27
(6)	100	27
(7)	85	20

10

(4) n-dodecanoato de ciclopropilmetilo

(5) 11-metoxi-3,7,11-trimetildodeca-2,4-dienoato de ciclopropilmetilo.

(6) 11-metoxi-3,7,11-trimetildodec-2-enoato de ciclopropilmetilo

(7) 3,7,11-trimetildodec-2-enoato de ciclopropilmetilo.

Ejemplo 15.-

20 Acido oleico (1.8 g) se disuelve en alrededor de 100 ml de benceno seco y se le agregan 2.4 g de cloruro de oxalilo, agitando bajo nitrógeno a temperatura ambiente. Después de dos horas, se elimina el solvente a presión reducida en un baño de agua a 30°. Se agrega benceno seco reciente (100 ml) y 9.4 g de alcohol

25



ciclopropilmetílico. La mezcla reaccionante se agita durante la noche a temperatura ambiente. La reacción se trabaja lavando con agua y salmuera, secando sobre sulfato de calcio y evaporando el solvente para dar el
5 éster ciclopropilmetílico del ácido oleico (octadec-9-
-enoato de ciclopropilmetilo), punto de ebullición 120°
(baño) a 0.01 mm, que puede purificarse adicionalmente por destilación.

E j e m p l o 16.-

10 En un matraz de 500 ml se agitan 3.2 g de
ácido docosanoico en 250 ml de benceno seco hasta que se disuelve la mayoría del ácido. Se agrega cloruro de oxalilo (3.5 g) y la mezcla se agita por dos horas a temperatura ambiente bajo nitrógeno. El solvente se
15 elimina in vacuo y se agrega benceno reciente y 1.3 g de alcohol ciclopropilmetílico. El producto de la reacción se trabaja lavando con agua y salmuera, secando sobre sulfato de calcio y evaporando el solvente para dar docosanoato de ciclopropilmetilo, punto de fusión
20 44°, que puede purificarse adicionalmente por recristalización de metanol.

E j e m p l o 17.-

25 Cada uno de ácido linoleico, ácido linolénico, ácido eleosteárico, ácido licánico, ácido ricinoleico, ácido palmitoleico, ácido petroselénico, ácido



ácido erúxico y ácido 9-octadecinoico se hace reaccionar con dos equivalentes de cloruro de oxalilo en benceno seco usando procedimientos descritos arriba para preparar cada uno de los cloruros respectivos. Cada uno de los cloruros de ácido se hace reaccionar con 2.5 equivalentes de alcohol ciclopropanmetílico para preparar el éster ciclopropanmetílico respectivo, o sea, éster ciclopropanmetílico de ácido línoleico, éster ciclopropanmetílico de ácido linolénico, éster ciclopropanmetílico de ácido elaeostérico, éster ciclopropanmetílico de ácido licánico, éster ciclopropanmetílico de ácido ricinoleico, éster ciclopropanmetílico de ácido petroselinico, éster ciclopropanmetílico de ácido erúxico, éster ciclopropanmetílico de ácido 9-octadecinoico.

TABLA IV

Se cortaron discos de hojas de árbol del durazno que tiene una infestación abundante de huevos de la arañuela roja pelosa (*Panonychus ulmi*). Los huevos eran de cualquier edad. Cada disco se sumergió en



una solución de acetona teniendo una concentración del compuesto que se indica abajo. Los discos se dejaron secar y después de siete días se contó el número de huevos emergidos y no-emergidos y el porcentaje de huevos no-emergidos se contó y se calculó el porcentaje de no-emergencia. En el control, discos sumergidos en acetona solamente, el porcentaje de no-emergencia fue uno por ciento. Se obtuvieron los siguientes resultados:

10

Compuesto	0.01	0.1	1.0	% Concentración
(8)	96	100	99	% no-emergencia
(9)	61	100	—	
(10)	56	80	—	

15

- (8) laurato de ciclopropanmetilo
- (9) palmitato de ciclopropanmetilo
- (10) Oleato de ciclopropanmetilo

TABLA V

20

Una emulsión en agua de cada uno de los compuestos (4) y (5) fue preparada como se describió en la Tabla 3 conteniendo una concentración de 0.1% del compuesto. Ramas de un árbol de durazno infestado sumamente con Panonychus ulmi fueron rociadas a presión hasta derrame con cada emulsión y con emulsión no con

25



teniendo ingrediente activo. Doce días después se co-
leccionaron muestras de las hojas y mostraron los si-
guientes recuentos de ácaros vivos (larvas, ninfas o
crisálidas y adultos)

5

	<u>Promedio</u>
Control	34
Compuesto (4)	6.3
Compuesto (5)	6.5

10

Los agentes para el control de ácaros de la
invención presente pueden emplearse solos, en una sub-
stancia vehículo inerte aceptable en agricultura para
el control de ácaros (Arácnidos), o pueden usarse en
mezclas con insecticidas y/o análogos de la hormona
juvenil conocidos en el ramo por dar un espectro de
actividad más amplio.

Esta solicitud, que corresponde a la presen-
tada en los Estados Unidos de América, el 22 de Mayo
de 1972, bajo el Número 255.368, 19 de Junio de 1972,
bajo el Número 263.902 y 13 de Abril de 1973, bajo el
Número 350.708, se acoge a los beneficios del artículo
51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

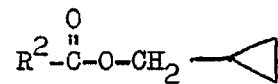
25



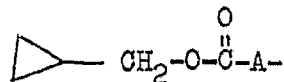
- REIVINDICACIONES -

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Método de producción de compuestos de ciclopanmetilo de la fórmula:



en la que R² es alquilo de 10 a 22 átomos de carbono, alqueni-
lo de 10 a 22 átomos de carbono, alquinilo de 10 a
22 átomos de carbono, arilo de 6 a 14 átomos de carbono,
aralquilo de 7 a 15 átomos de carbono o el grupo



en el que A es alquileo de 1 a 20 átomos de carbono,
alqueni-
lo de 2 a 20 átomos de carbono o alquinileo de
2 a 20 átomos de carbono, estando dichos grupos alquilo,
alqueni-
lo, alquinilo, arilo o aralquilo opcionalmente
sustituidos por uno o dos grupos nitro, alcoxi, halógeno
o alquiltio inferior, que comprende hacer reaccionar al-
cohol ciclopropanmetílico con un haluro de ácido de la



fórmula $R^2-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-X$ o un haluro de diácido de la fórmula
 $\begin{matrix} O & O \\ \parallel & \parallel \\ X-C-A-C-X \end{matrix}$, en donde X es bromo o cloro.

5 2ª.- Método según la reivindicación 1ª, en el que R^2 es alquilo.

3ª.- Método según la reivindicación 2ª, en el que R^2 es alquilo de 11 a 18 átomos de carbono.

4ª.- Método según la reivindicación 3ª, en el que el grupo alquilo es un grupo alquilo primario.

10 5ª.- Método según la reivindicación 1ª, en el que R^2 es alqueno monoinsaturado o diinsaturado, opcionalmente sustituido por metoxi o etoxi.

6ª.- Método según la reivindicación 5ª, en el que dicho alqueno contiene 11 a 18 átomos de carbono.

15 7ª.- Método según la reivindicación 6ª, en el que R^2 es un grupo alqueno primario monoinsaturado de cadena recta.

20 8ª.- Método según la reivindicación 1ª, en el que R^2 es alqueno monoinsaturado de cadena recta de 11 a 18 átomos de carbono.

9ª.- Método según la reivindicación 1ª, en el que R^2 es arilo o aralquilo, opcionalmente sustituidos por uno o dos grupos nitro, alcoxi, halógeno o alquiltio.

25 10ª.- Método según la reivindicación 1ª, en el que A es alqueno de 4 a 12 átomos de carbono.



11a.- Método según la reivindicación 1ª, en el que A es alquilenileno monoinsaturado de 2 a 12 átomos de carbono.

5 12a.- Método según la reivindicación 1ª, en el que A es alquinileno monoinsaturado de 2 a 12 átomos de carbono.

13a.- Método de producción de compuestos de ciclopropanmetilo.

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

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

Madrid 26 AGO. 1975

P.A.

Alberto de Lindero
Por Poder.