

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	21	NUMERO	10 A 1
	21	437.551	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		9-5-75	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
468.692	10-5-74	Estados Unidos.
494.294	2-8-74	Estados Unidos.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO7C; A01N	

54 TITULO DE LA INVENCION
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN COMPUESTO ACARICIDA O APICIDA

71 SOLICITANTE (S)
E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
WILMINGTON, Delaware, Estados Unidos.

72 INVENTOR (ES)
Russell Frank Bellina; Dennis Lynn Fost ambos de nacionalidad estadounidense, los cuales han cedido sus derechos a la entidad solicitante.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

UNE A-4 MOD. 3/64 UTILICÉSE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

CONCEDIDA

17 DIC. 1976

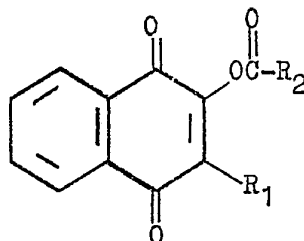
POOR QUALITY

1

RESUMEN DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a un nuevo método pes-
ticida, es decir, acaricida y aficida, utilizando un in-
grediente activo representado por la siguiente fórmula:

5



(I)

donde

10

R₁ es alquilo de 8 a 14 átomos de carbono, ramifica-
do, cíclico o de cadena lineal, y

R₂ es alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, ramificado
o de cadena lineal, o cicloalquilo de 3 a 6 áto-
mos de carbono.

15

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a métodos acaricidas y
aficidas que utilizan ésteres de ácidos 2-alquil(superior)-
3-hidroxi-1,4-naftoquinon-carboxílicos.

20

En las patentes estadounidenses 2.553.647 y
2.553.648 se describen con amplitud los ácidos 2-al-
quil-3-hidroxi-1,4-naftoquinon-carboxílicos y sus corres-
pondientes ésteres. Se indica que estos compuestos poseen
una acción antagonista contra los organismos que producen
infecciones maláricas.

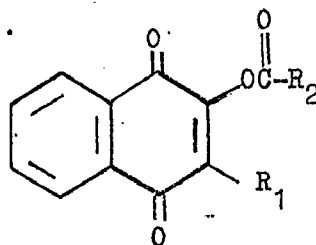
25

Nakanishi y colaboradores, J.A.C.S. 1952, 3910-

1 3915, describen el análogo n-undecílico de la 2-alkil-
3-hidroxi-1,4-naftoquinona. No se describe ninguna apli-
cación de esta composición.

COMPENDIO DE LA INVENCION

5 Esta invención se refiere a un método de control
de los ácaros o áfidos por aplicación a la zona que ha
de ser protegida, preferiblemente una planta, de una can-
tidad acaricida o aficida de un compuesto de fórmula:



donde

15 R_1 es alquilo de 8 a 14 átomos de carbono, ramifica-
do, cíclico o de cadena lineal y

R_2 es alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, de cadena
lineal o ramificada, o cicloalquilo de 3 a 6 áto-
mos de carbono.

20 Los compuestos de Fórmula I son acaricidas y
aficidas; es decir, cuando se pone un contacto una canti-
dad efectiva de estos compuestos con los ácaros o los áfi-
dos, estas plagas son destruidas. Por lo tanto, los com-
puestos son útiles para proteger las plantas y animales
de los daños causados por los ácaros o áfidos.

25 La invención incluye composiciones acaricidas

1 y aficidas que contienen por lo menos un compuesto de
Fórmula I como ingrediente activo.

Debido a su facilidad de síntesis y a su mayor
actividad acaricida y aficida, se prefieren los compues-
5 tos de Fórmula I donde:

R_1 es alquilo de 11 a 14 átomos de carbono, de cade-
na lineal o ramificada, preferiblemente de cadena
lineal y

R_2 es alquilo de 1 a 4 átomos de carbono.

10 Específicamente, se prefieren los siguientes com-
puestos por su máxima actividad acaricida y aficida:

3-acetoxi-2-n-tetradecil-1,4-naftoquinona

3-acetoxi-2-n-dodecil-1,4-naftoquinona

3-propioniloxi-2-n-tetradecil-1,4-naftoquinona

15 2-n-dodecil-3-propioniloxi-1,4-naftoquinona

3-ciclopropilcarboniloxi-2-n-tetradecil-1,4-naftoquinona

3-butiloxi-2-n-dodecil-1,4-naftoquinona

2-n-dodecil-3-isobutiloxi-1,4-naftoquinona

3-ciclopropilcarboniloxi-2-n-dodecil-1,4-naftoquinona

20 3-butiloxi-2-n-tetradecil-1,4-naftoquinona.

En una realización específica de esta invención,
los compuestos de la misma se aplican en mezcla con un
aceite superior, preferiblemente una cantidad inhibitoria
de un aceite superior, v.g. menos del 5 % en peso. La ac-
25 tividad acaricida resultante es mayor que los resultados

1 aditivos. Los aceites superiores están descritos en
Chapman y colaboradores, Selection of a Plant Spray Oil
Combining Full Pesticidal Efficiency with Minimum Plant
Injury Hazards, Jour, Econ. Ent., 1962, 55:737-43, cuya
5 descripción se incorpora aquí a título de referencia.
La mezcla resultante del compuesto y del aceite superior
es nueva.

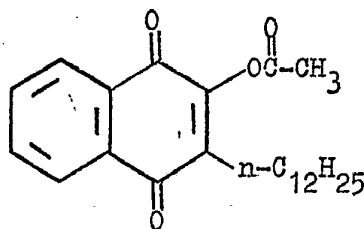
DESCRIPCION DEL INVENTO

Síntesis

10 Los compuestos de Fórmula I pueden ser preparados
por los procedimientos descritos en el artículo anterior
mente citado de J. Am. Chem. Soc. y las patentes estado-
unidenses núms. 2.553.647 y 2.553.648. La etapa final en
la síntesis también puede ser realizada tratando la co-
15 rrespondiente 2-alkil-3-hidroxi-1,4-naftoquinona con el
cloruro o anhídrido de ácido apropiados, en presencia de
un equivalente por lo menos de una amina tal como piridina
o trietilamina. Los siguientes ejemplos se dan para ilus-
trar el procedimiento antes descrito.

EJEMPLO 1

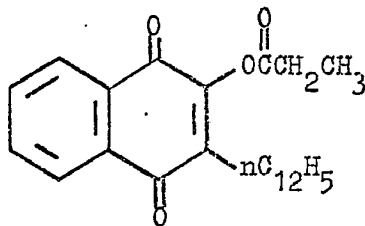
20 Preparación de 3-acetoxi-2-n-dodecil-1,4-naftoquinona



1 Se agita a la temperatura ambiente, durante 30 ho-
ras, una mezcla de 2,0 partes de 2-n-dodecil-3-hidroxi-
1,4-naftoquinona, 0,81 partes de trietilamina, 0,63 par-
tes de cloruro de acetilo y 50 partes de cloruro de meti-
5 leno. La mezcla resultante se distribuye entre cloruro de
metileno y agua. Se separa la capa de cloruro de metile-
no, se seca sobre sulfato magnésico y después se filtra y
evapora a presión reducida. El residuo se cristaliza en
éter de petróleo (p.e. 30-60°) para dar 1,2 partes de
10 3-acetoxi-2-n-dodecil-1,4-naftoquinona, p.f. 57-58°C.

EJEMPLO 2

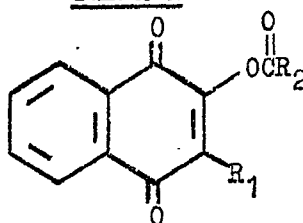
Preparación de 2-n-dodecil-3-propioniloxi-1,4-naftoquinona



20 Se agita a la temperatura ambiente, durante 16 ho-
ras, una mezcla de 4,0 partes de 2-n-dodecil-3-hidroxi-
1,4-naftoquinona, 4,4 partes de anhídrido propiónico y
50 partes de piridina. La mezcla resultante se evapora a
presión reducida para separar la piridina. El residuo se
cristaliza en metanol dando 2,9 partes de 2-n-dodecil-
25 3-propioniloxi-1,4-naftoquinona, p.f. 42-44°C.

1 Empleado la 2-alkil-3-hidroxi-1,4-naftoquinona
 apropiada y el cloruro o anhídrido de ácido apropiado,
 el experto en la técnica puede preparar de forma similar
 los siguientes compuestos indicados en la Tabla I, utili-
 5 zando el procedimiento señalado en 1 y 2.

TABLA I


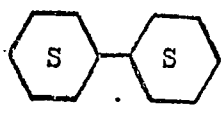
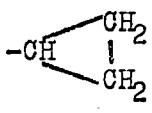
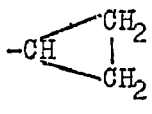
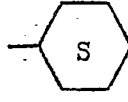
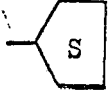


10

	R_1	R_2	Punto de fusión (°C)
	-n-C ₈ H ₁₇	-n-C ₃ H ₇	
	-n-C ₉ H ₁₉	-C ₂ H ₅	
15	-n-C ₁₁ H ₂₃	-CH ₃	51-53
	-n-C ₁₁ H ₂₃	-CH ₂ CH ₃	n _D ²⁵ 1,5209
	-n-C ₁₁ H ₂₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	n _D ²⁵ 1,5131
	-n-C ₁₁ H ₂₃	-CH(CH ₃) ₂	n _D ²⁵ 1,5155
20	-n-C ₁₂ H ₂₅	-CH ₃	57-58
	-n-C ₁₂ H ₂₅	-CH ₂ CH ₃	42-44
	-n-C ₁₂ H ₂₅	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	n _D ²⁵ 1,5120
	-n-C ₁₃ H ₂₇	-CH ₃	
25	-CH ₂ -CH-C ₉ H ₁₉ CH ₃	-CH ₃	

1

TABLA I (continuación)

	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>Punto de fusión</u> <u>(°C)</u>
5	$-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	
	$-(\text{CH}_2)_4-$ 	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	
		$-\text{CH}_3$	
10	$-\text{n}-\text{C}_{14}\text{H}_{29}$	$-\text{CH}_3$	62-63°
	$-\text{n}-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	n_D^{25} 1,5157
	$-\text{n}-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	$-\text{CH}_3$	
	$-\text{n}-\text{C}_{14}\text{H}_{29}$	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	52-53
15	$-\text{n}-\text{C}_{14}\text{H}_{29}$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	40-41
	$-\text{n}-\text{C}_{14}\text{H}_{29}$		65-67
20	$-\text{n}-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$		59-61
	$-\text{n}-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$		50-52
25	$-\text{n}-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$		

1

TABLA I (continuación)

<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>Punto de fusión (°C)</u>
-n-C ₁₂ H ₂₅	-(CH ₂) ₄ CH ₃	n _D ²⁵ 1,5133
-n-C ₁₂ H ₂₅	-C(CH ₃) ₃	n _D ²⁵ 1,5133

5

El método de preparación de los compuestos no constituye un factor crítico de esta invención.

Formulación y empleo

10

Los compuestos de Fórmula I son útiles como acaricidas y pueden ser empleados para proteger a las plantas y a los animales de los daños causados por estas plagas. Más específicamente, pueden ser protegidos frutas, cultivos de secano, verduras, plantas ornamentales, aves u otros animales de sangre caliente, incluido el hombre.

15

Los ácaros entran en contacto con los compuestos de Fórmula I, ya sea en forma de pulverizaciones directas o al caminar sobre las superficies que han sido tratadas con cualquiera de los compuestos de Fórmula I, rápidamente se irritan y abandonan el área o son matados si han sido expuestos a una dosis eficaz. Aunque la mayoría de las plantas o animales son capaces de tolerar la presencia de números muy pequeños de ácaros sin efectos adversos aparentes, la capacidad reproductora de estas plagas es enorme. Generalmente, las poblaciones de ácaros aumen

20

25

1 tan rápidamente, dejando atrás fácilmente a las posibili-
dades de control por parásitos y predadores. Los agricul-
tores que observan una rápida acumulación de ácaros deben
5 emprender una acción inmediata para evitar los daños cau-
sados a cultivos económicamente importantes. Por lo tanto,
se necesita un método para reducir inmediatamente la acu-
mulación de ácaros y con ello evitar los daños causados a
cultivos o animales importantes.

10 Análogamente, los compuestos de Fórmula I también
son útiles como aficidas y pueden ser utilizados para pro-
teger las frutas, cultivos de secano y hortalizas, plan-
tas ornamentales y otras plantas contra el ataque de los
áfidos. Cuando se aplican a los áfidos o al lugar de la
infestación por los mismos, estas pestes son destruidas o
15 expulsadas de las plantas.

El método de esta invención, es decir, el contacto
de los ácaros o áfidos con una concentración acaricida o
aficidamente efectiva de Fórmula I constituye un método
muy interesante para el control de estas pestes. Por ejem-
20 plo, se requieren cantidades muy pequeñas de compuestos
de Fórmula I para conseguir una actividad acaricida o afi-
cida; además, los compuestos no son rápidamente lavados
de las hojas por la lluvia. No ejercen ningún efecto adver-
so sobre las mariquitas, que son importantes predadores de
25 los ácaros y áfidos y los compuestos se degradan rápida-

1 mente en el ambiente. Los compuestos también son efica-
ces contra las variedades de ácaros resistentes al fósfo
ro.

5 La cantidad de compuesto necesaria para obtener
una actividad acaricida o aficida varía con la situación
específica. Entre las variables que deben tenerse en con-
sideración al decidir la cantidad de producto químico a
utilizar se encuentran el compuesto específico propiamente
10 dicho, el ácaro o áfido específico que ha de ser con-
trolado, las condiciones atmosféricas, el tipo de cultivo,
la fase de desarrollo del mismo, el volumen de la pulveri-
zación aplicada, la presión de la población y el intervalo
entre aplicaciones sucesivas. Para la protección de las
plantas, bajo una serie dada de circunstancias, pueden re-
sultar eficaces las soluciones o suspensiones que contie-
nen solamente 5 ppm de ingrediente activo en una solución
15 para pulverización. Sin embargo, para uso en el campo, en
aplicaciones a gran volumen, generalmente son útiles los
preparados para pulverización que contienen de 40 a
20 4000 ppm de ingrediente activo. Se prefieren las suspen-
siones que contienen 80-1000 ppm y todavía mejor las que
contienen 150-500 ppm. Con respecto a la superficie, en
general son aceptadas unas proporciones de 0,03 a 15 ki-
logramos de ingrediente activo por hectárea, preferible-
mente de 0,06 a 8 kg y todavía mejor de 0,1 a 4 kg. Cuan-
25

1 do se aplica en un huerto, se continúa pulverizando hasta
que se observa que el líquido chorrea.

Puede ser conveniente o útil mezclar los compues-
tos de esta invención con otros pesticidas o coadyuvan-
tes agrícolas. Con frecuencia estas mezclas aumentan la
5 eficacia de la aplicación sobre ácaros y amplían el alcan-
ce del control abarcando a otras pestes tales como insectos,
hongos, nematodos o bacterias. Se ha demostrado que
una mezcla con aceite de petróleo refinado para pulveriza-
ciones o aceite superior proporciona unos resultados sobre
10 los ácaros superiores a los resultados aditivos. Otros
pesticidas con los que pueden mezclarse los compuestos de
esta invención para conseguir una actividad de más amplio
espectro son:

15 diazinon	O-(2-isopropil-4-metil-6-pirimidil)fos- forotioato de O,O-dietilo,
disulfoton	S-2-(etiltio)etilfosforoditioato de O,O-dietilo,
phorate	S-(etiltio)metilfosforoditioato de O,O- 20 dietilo,
oxamil	1-(dimetilcarbamoil)-N-[(metilcarbamoil)- oxi]tioformimidato de S-metilo,
methomyl	N-(metilcarbamoiloxi)tioacetimidato de S-metilo,

25

1	benomyl	éster metílico de ácido 1-butylcarbamoil- 2-bencimidazolcarbámico,
	captan	N-triclorometiltioftalimida,
	maneb	sal de manganeso de ácido etilen-bis-di- tiocarbámico,
5		
	carboxin	5,6-dihidro-2-metil-1,4-oxatin-3-carbo- xanilida,
	estreptomicina	2,4-diguanidino-3,5,6-trihidroxiciclohe- xil-5-desoxi-2-o-(2-desoxi-2-metilamino- α -glicopiranosil)-3-formilpentofuranosido.
10		

Los compuestos son especialmente adecuados para la protección de las plantas vivas tales como árboles frutales, árboles de nueces, árboles ornamentales, árboles forestales, cultivos vegetales, cultivos hortícolas (incluidos ornamentales, pequeños frutos y bayas) y cultivos de granos y semillas. Los manzanos, melocotoneros, (durazneros), algodón, cítricos, judías y cacahuets son especialmente susceptibles a los daños causados por los ácaros o áfidos y pueden ser protegidos por aplicación de los compuestos de esta invención. Para garantizar el control durante la época de crecimiento (v.g. de Junio a Agosto en el hemisferio Norte) pueden utilizarse múltiples aplicaciones a los intervalos deseados.

Muchas especies de ácaros son controlados por los compuestos de esta invención. A continuación damos una

1 lista de ácaros susceptibles representativos junto con
los tipos de daños que pueden producir: Panonychus ulmi
(ácaro rojo europeo) y Tetranychus urticae (ácaro bimacu-
lado) que son comúnmente llamados "ácaros de huerto" y
5 que atacan a un gran número de árboles caducos, tales co-
mo manzano, peral, cerezo, ciruelo y melocotonero (duraz-
nero); Tetranychus atlanticus (ácaro atlántico o de las
fresas), T. cinnabarinus (arañuela carmín) y T. pacificus
(ácaro del Pacífico), que atacan al algodón y a otros nu-
10 merosos cultivos; Paratetranychus citri (ácaro rojo de los
cítricos) y otros que atacan a los árboles cítricos;
Phyllocoptruta oleivora que produce la roya de los cítri-
cos; Bryobia praetiosa (ácaro del trébol) que ataca al
trébol, a la alfalfa y a otros cultivos; y Aceria
15 neocynodomis que ataca a las hierbas y a otras plantas.

Los áfidos controlados por los compuestos de esta
invención incluyen, aunque sin limitarse solamente a ellos,
el áfido de la judía negra, Aphis fabae; el áfido del me-
locotón verde, Myzus persicae; el áfido de la manzana,
20 Aphis pomi; el áfido rosado de la manzana, Annezphis
roseus; el áfido de la patata, Macrosiphum euphorbiae; el
pulgón verde de los cereales, Toxoptera graminum; el áfido
de la col, Byevicoryne byassiere y el áfido verde de los
cítricos, Aphis spiraeicola.

25 Pueden prepararse formulaciones útiles de los

1 compuestos de Fórmula I por métodos convencionales. Com-
 prenden polvos finos, gránulos esféricos, gránulos cilín-
 dricos, soluciones, suspensiones, emulsiones, polvos mo-
 jables, concentrados emulsionables y similares. Muchos de
 5 ellos pueden ser aplicados directamente. Los preparados
 pulverizables pueden ser diluídos en medios adecuados y
 utilizados a volúmenes de pulverización comprendidos en-
 tre algunas pintas y varios centenares de galones por
 acre (1 pinta = 0,57 litros; 1 galón = 3,78 litros;
 10 1 acre = 0,4 Ha). Las composiciones muy concentradas se
 utilizan fundamentalmente como intermediarias para nuevas
 formulaciones. Las formulaciones, en términos amplios,
 contienen alrededor de 1 % a 99 % en peso de ingrediente
 o ingredientes activos y por lo menos uno de los siguien-
 15 tes ingredientes: a) alrededor de 0,1 % a 20 % de agentes
 tensoactivos y b) alrededor de 5 a 99 % de diluyentes só-
 lidos o líquidos. Más específicamente, contienen estos in-
 gredientes en las siguientes proporciones aproximadas:

TABLA II

	<u>Ingrediente activo</u>	<u>Diluyen- te(s)</u>	<u>Agente ten- soactivo(s)</u>
20 Polvos mojables	20-90	0-74	1-10
Suspensiones, emulsio- nes y soluciones oleo- sas (incluídos los con- centrados emulsionables)	5-50	40-95	0-15
25 Suspensiones acuosas	10-50	40-84	1-20

1

TABLA II (continuación)

	<u>Ingrediente activo</u>	<u>Diluyente(s)</u>	<u>Agente tensoactivo(s)</u>
	1-25	70-99	0-5
5	Gránulos esféricos o cilíndricos	1-95	5-99
	Composiciones muy concentradas	90-99	0-10

10 Naturalmente, pueden utilizarse proporciones menores o mayores de ingrediente activo, según el uso pretendido y las propiedades físicas del compuesto. Algunas veces son convenientes unas proporciones mayores de agente tensoactivo a ingrediente activo y se consiguen por incorporación a la formulación o por mezcla en el tanque de aplicación.

15 Los diluyentes sólidos típicos están descritos en la obra "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", por Watkins y colaboradores, 2ª Edición, Dorland Books, Caldwell, N.J. Para los polvos mojables se prefieren los diluyentes más absorbentes y los más densos para los polvos finos. Los diluyentes y disolventes líquidos típicos

20 están descritos por Marsden, en "Solvents Guide", 2ª Edición, Interscience, New York, 1950. Para los concentrados en suspensión se prefiere una solubilidad inferior al 0,1 %; los concentrados en solución son preferiblemente

25 estables a la separación de fases a 0°C. En la obra

1 "McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual", Allured
Publ. Corp., Ridgewood, New Jersey, así como en la
"Encyclopedia of Surface Active Agents", Sisely y Wood,
Chemical Publ. Co., Inc., New York, 1964, se encuentran
5 listas de agentes tensoactivos y sus usos recomendados. To
das las formulaciones pueden contener pequeñas cantidades
de aditivos para reducir la formación de espuma y terrones,
la corrosión, el desarrollo microbiológico, etc. Prefe-
riblemente, los ingredientes deben estar aprobados por la
10 Agencia de Protección del Medio Ambiente de Estados Uni-
dos para el uso a que se destinan.

Los métodos de preparación de estas composiciones
son muy conocidos. Las soluciones se preparan simplemente
mezclando los ingredientes. Se preparan composiciones fi-
15 nas sólidas mezclando y habitualmente moliendo, por ejem-
plo en un molino de martillos o en un molino fluido. Las
suspensiones se preparan por molienda en húmedo (véase,
por ejemplo, la patente estadounidense 3.060.084 de
Littler). Los gránulos esféricos y cilíndricos pueden
20 prepararse pulverizando el material activo sobre vehículos
granulados preformados o por técnicas de aglomeración .
Véase J.E. Browning, "Agglomeration", Chemical Engineering,
4 de Diciembre de 1967, págs. 147 ff y Chemical Engineer's
Handbook de Perry , 4ª Edición, McGraw-Hill, N.Y., 1963,
25 págs. 8-59 ff.

1 Para más información relativa a la formulación,
véanse, por ejemplo, las siguientes referencias:

5 J.B. Buchanan, patente estadounidense 3.576.834,
17 de Abril de 1971, Columna 5, línea 36 a Co-
lumna 7 línea 70 y Ejemplos 1-4, 17, 106 y 123-
140.

 R.R. Shaffer, patente estadounidense 3.560.616,
2 de Febrero de 1971, Columna 3, línea 48 a Co-
lumna 7 línea 26 y Ejemplos 3-9, 11-18.

10 E. Somers, "Formulation", Capítulo 6 en Torgeson,
"Fungicidas", Vol. I, Academic Press, New York,
1967.

 Todavía otra formulación líquida que es espe-
cialmente adecuada para uso a pequeña escala es la for-
mulación en "aerosol" que se envasa bajo presión en un de-
pósito adecuado. El ingrediente activo puede estar en sus-
pensión, emulsión o solución. Por su sencillez de prepara-
ción y uso, se prefieren las soluciones. La presión pue-
de ser proporcionada por líquidos de bajo punto de ebu-
llición como propano o clorofluorcarburos o por gases re-
lativamente solubles como dióxido de carbono u óxido nitro-
so. Se prefieren los clorofluorcarburos por su combinación
de buen poder disolvente e ininflamabilidad.

25 La capacidad acaricida de los compuestos de Fórmu-
la I es ilustrada en los siguientes ejemplos:

EJEMPLO 3

1

Las unidades de ensayo están constituidas por macetas para plantas que contienen dos plantas por maceta de judías de riñón rojas en la fase de dos hojas. Las plantas son infestadas con ácaros bimaculados y rociadas hasta chorrear con soluciones de los compuestos de esta invención. Las soluciones se preparan disolviendo cantidades pesadas de los ingredientes activos en 10 ml de acetona y después diluyendo hasta el volumen necesario con agua que contiene 1:3000 de un agente tensoactivo, TREM 014^{*}. La mortalidad se evalúa dos días después de la rociada.

5

10

15

20

^{*} TREM 014 es el nombre comercial de un éster de alcohol polihídrico de la Nopco Chemical Company.

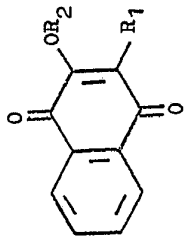
25

1

TABLA III

Compuestos

5



10

% de mortalidad de ácaros al porcentaje de concentración indicado en la pulverización

R ₁	R ₂	% de mortalidad de ácaros al porcentaje de concentración indicado en la pulverización				
		0,005	0,002	0,001	0,0005	0,00025
n-C ₁₂ H ₂₅	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-CH}_3 \end{array}$	100	100	100	100	60
n-C ₁₂ H ₂₅	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	100	100	99	90	56
n-C ₁₂ H ₂₅	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	100	100	99		
n-C ₁₂ H ₂₅	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	100	100	99		
n-C ₁₁ H ₂₃	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-CH}_3 \end{array}$	99	98	98	45	26

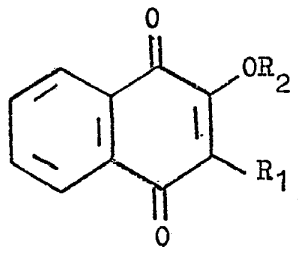
20

25

1

TABLA III
Compuestos

5



10

% de mortalidad de ácaros al
dicado en l.

<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>0,005</u>	<u>0,002</u>	<u>0,</u>
n-C ₁₂ H ₂₅	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$		100	1
n-C ₁₂ H ₂₅	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	100	100	
n-C ₁₂ H ₂₅	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	100	100	
n-C ₁₂ H ₂₅	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	100	100	
n-C ₁₁ H ₂₃	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	99	98	

25

TABLA III

Compuestos

% de mortalidad de ácaros al porcentaje de concentración indicado en la pulverización

<u>0,005</u>	<u>0,002</u>	<u>0,001</u>	<u>0,0005</u>	<u>0,00025</u>
	100	100	100	60
100	100	99	90	56
100	100	99		
100	100	99		
99	98	98	45	26

1

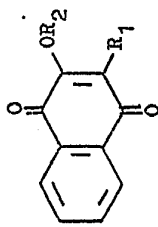


TABLA III (continuación)

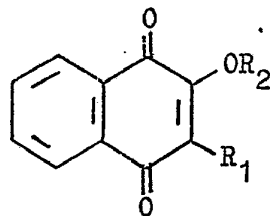
% de mortalidad de ácaros al porcentaje de concentración indicado en la pulverización

R ₁	R ₂	0,005	0,002	0,001	0,0005	0,00025
n-C ₁₁ H ₂₃		100	92			
n-C ₁₁ H ₂₃		100	94	94		
n-C ₁₂ H ₂₅		100	100	100	98	44
n-C ₁₂ H ₂₅		100	100	--	65	
n-C ₁₂ H ₂₅		100	100	99	93	41
n-C ₁₂ H ₂₅		100	100	--	70	

20

25

1



5

TABLA III (continuación)

% de mortalidad de ácaros
dicado

10

15

20

25

	R ₁	R ₂	0,005	0,002
	n-C ₁₁ H ₂₃		100	92
	n-C ₁₁ H ₂₃		100	94
	n-C ₁₂ H ₂₅		100	100
	n-C ₁₂ H ₂₅		100	100
	n-C ₁₂ H ₂₅		100	100
	n-C ₁₂ H ₂₅		100	100

TABLA III (continuación)

% de mortalidad de ácaros al porcentaje de concentración indicado en la pulverización

<u>0,005</u>	<u>0,002</u>	<u>0,001</u>	<u>0,0005</u>	<u>0,00025</u>
100	92			
100	94	94		
100	100	100	98	44
100	100	-	65	
100	100	99	93	41
100	100	-	70	

EJEMPLO 4

Unas plantas de judía se pulverizan hasta chorrear con las concentraciones indicadas de 3-acetoxi-2-n-dodecil-1,4-naftoquinona en TREM 014:agua a 1:3000. Las plantas rociadas se dejan en reposo durante 3 días antes de la infestación con ácaros bima^{cu}lados. Las evaluaciones se realizan al cabo de 1 y 11 días después de la infestación.

<u>Concentracion de la pulverización %</u>	<u>Porcentaje de control al cabo de 1 día</u>	<u>Porcentaje de control al cabo de 11 días</u>
0,01	99	100
0,005	90	100
0,002	58	acumulación de ácaros.

EJEMPLO 5

Unas plantas de judía se pulverizan hasta chorrear con las concentraciones indicadas de 3-acetoxi-2-n-dodecil-1,4-naftoquinona en TREM 014:agua a 1:3000. Las plantas rociadas se dejan en reposo durante 3 días y después se someten a 7mm de lluvia. Después de secas, las plantas se infestan con ácaros bima^{cu}lados. Las evaluaciones se realizan al cabo de 1 y 11 días después de la infestación.

<u>Concentraciones de pulverización, %</u>	<u>Porcentaje de control al cabo de 1 día</u>	<u>Porcentaje de control al cabo de 11 días</u>
0,01	97	100
0,005	94	99
0,002	42	fuera de control

1

EJEMPLO 6

Unas plantitas de manzano de aproximadamente 13 cm de altura se infestan con ácaros rojos europeos y después se pulverizan hasta chorrear con las concentraciones indicadas de 3-acetoxi-2-n-dodecil-1,4-naftoquinona en TREM 014:agua a 1:3000. Las evaluaciones se realizan dos días después de la pulverización.

5

	<u>Concentración de la pulverización, %</u>	<u>% de muerte</u>
10	0,005	100
	0,002	100
	0,001	100
	0,0005	95

EJEMPLO 7

15

Unas plantas de judía de riñón rojas infestadas con ácaros bimaculados se rocían con 3-acetoxi-2-n-dodecil-1,4-naftoquinona, sola y en combinación con aceite para pulverizaciones UNICO[†] al 1 %. Las evaluaciones son promedios de tres aplicaciones repetidas y se realizan 2 días después de la pulverización. Estos resultados indican que se obtienen efectos superiores a los simplemente aditivos utilizando los compuestos de la invención en com-

20

25

[†] UNICO es un nombre comercial de la United Co-operatives, Inc., de Alliance, Ohio. Es un destilado de petróleo refinado que contiene alrededor del 3 % de ingredientes inertes y está clasificado como aceite superior.

1 binación con un aceite para pulverizaciones.

	<u>Compuesto</u>	<u>Concentración</u>	<u>Mortalidad, %</u>
	2-acetoxi-3-dodecil- 1,4-naftoquinona	0,002	100
5		0,001	99
		0,0005	86
		0,00025	23
		0,0001	2
10	2-acetoxi-3-dodecil- 1,4-naftoquinona + aceite UNICO ¹ al 1 % en solución para pul- verizaciones	0,002	100
		0,001	100
		0,0005	100
		0,00025	97
15		0,0001	60
	aceite UNICO ¹ al 1 % para pulverizaciones		0

EJEMPLO 8

20 Unas plantas de judía de riñón rojas, en la fase de dos hojitas, se pulverizan hasta chorrear con soluciones de 2-dodecil-3-acetoxi-1,4-naftoquinona, a concentra-
ciones de 10, 5 y 2,5 ppm. Se dejan secar las plantas. Se forman dos series conteniendo dos duplicados de cada proporción de aplicación. Una serie se infesta con ácaros bi-
25 maculados normales y la otra con una cepa resistente al metilparatión. Los datos obtenidos se encuentran a conti-

1 nuación e indican que las variedades de ácaros resis-
 tes al fósforo son tan susceptibles como los ácaros nor-
 males de los compuestos de esta invención.

5

Concentración de ingrediente acti- vo (%)	% de ácaros muertos en 48 horas	
	Acaros normales	Acaros resis- tentes al fós- foro
0,001	100	100
0,0005	80	81

10 Las propiedades aficidas de los compuestos de Fór-
 mula I están ilustrados en los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 9

15 Unas plantas de berro en macetas, infestadas con
 el áfido negro de la judía, se pulverizan sobre una mesa
 giratoria con 2-acetoxi-3-dodecil-1,4-naftoquinona, a con-
 centraciones de 100, 50 y 25 ppm. El recuento de la morta-
 lidad se realiza 72 horas después de la pulverización,
 con los resultados indicados a continuación.

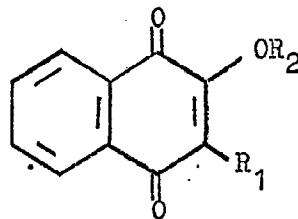
20

Concentración de la pul- verización, %	% de muertes
0,01	100
0,005	100
0,0025	89

EJEMPLO 10

25 Unas soluciones de los compuestos de esta inven-
 ción se pulverizan a una concentración de 150 ppm sobre
 plantas de berro en macetas, infestadas con el áfido ne-

1 gro de la judía. Las pulverizaciones se realizan hasta
 chorrear con un pulverizador manual "Son-of-a-Gun"®.
 Como agente humectante, se incluye en las pulverizaciones
 el producto L-144-WDG de Du Pont, en una proporción de
 5 1:2000. El recuento de la mortalidad se realiza al cabo
 de 24 horas.



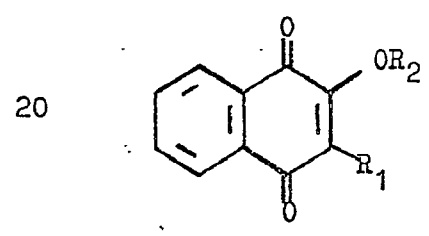
	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>Mortalidad de los áfidos, %</u>
	C ₁₂ H ₂₅		100
15	C ₁₄ H ₂₉		99
	C ₁₂ H ₂₅		98
20	C ₁₄ H ₂₉		99
	C ₁₂ H ₂₅		97
25	C ₁₄ H ₂₉		93

	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>Mortalidad de los áfidos, %</u>
1			
	C ₁₂ H ₂₅	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	98
5	C ₁₄ H ₂₉	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	87

EJEMPLO 11

Unos áfidos verdes del melocotón (durazno) sobre discos cortados de hojas de col china se pulverizan sobre una mesa giratoria mediante un dispositivo pulverizador, con soluciones acetónicas de los compuestos de esta invención. Los discos de hoja se mantienen en condiciones ambientales constantes durante 24 horas, en cuyo momento se realiza el recuento de la mortalidad. Las concentraciones empleadas y el porcentaje de áfidos muertos están tabulados a continuación.

Compuestos



	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	% de mortalidad de áfidos a una concentración (%) de la pulverización de			
			<u>0,1</u>	<u>0,05</u>	<u>0,01</u>	<u>0,005</u>
25	C ₁₂ H ₂₅	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	100	100	90	86
	C ₁₄ H ₂₉	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	100	89	85	69

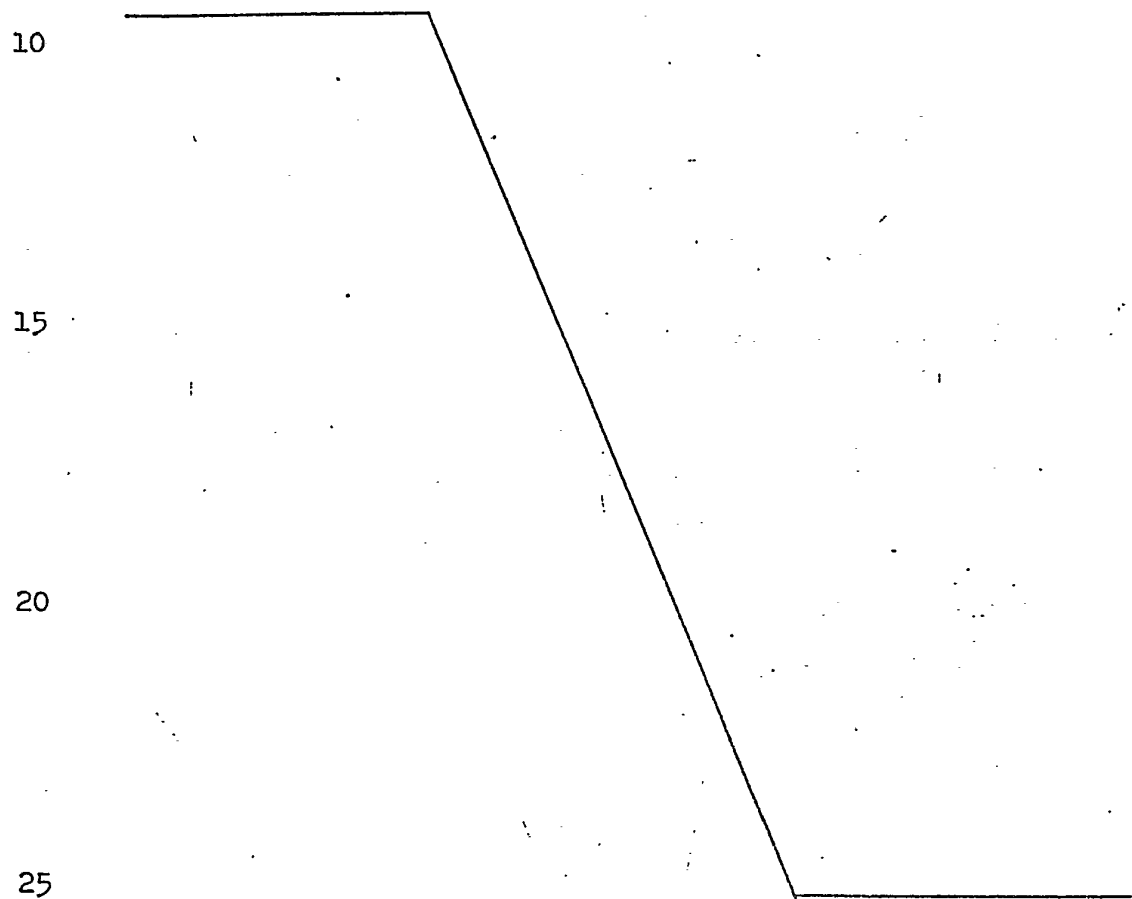
		% de mortalidad de áfidos a una concentración (%) de la pulverización de				
R ₁	R ₂	0,1	0,05	0,01	0,005	
5	C ₁₂ H ₂₅		100	100	94	84
	C ₁₄ H ₂₉		100	100	98	83
	C ₁₂ H ₂₅		100	100	88	71
10	C ₁₄ H ₂₉		97	66	80	25
	C ₁₂ H ₂₅		100	100	83	75
15	C ₁₄ H ₂₉		100	100	93	79

EJEMPLO 12

Una composición emulsionable al 25 % de 2-acetoxi-3-dodecil-1,4-naftoquinona se aplica con un equipo comercial a unos manzanos enanos Golden Delicious en un huerto de Delaware. Se realizan cuatro aplicaciones a intervalos de una semana, empezando el 8 de Mayo, en las proporciones de 0,5, 1, y 4 onzas/100 galones (3,75, 7,5 y 30 g/100 litros). Los recuentos realizados tres días después de la última pulverización indican un control excelente del áfido del man-

1 zano, como muestra la siguiente tabla. En los árboles de control no rociados se halló un promedio de 573 áfidos por terminal.

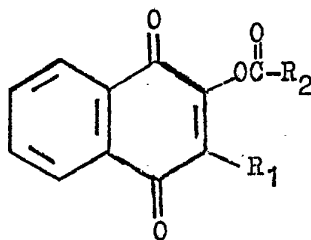
5	Concentración de la pulverización, onzas/100 galones, (g/100 litros)	Porcentaje de control del áfido del manzano
	0,5 (3,75)	93,7
	1 (7,5)	97,6
	4 (30)	99,8



1 En resumen, la Patente de Invención que se solicita de-
berá recaer sobre las siguientes:

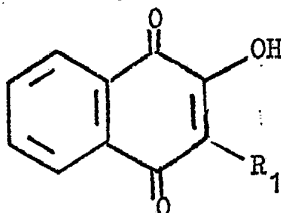
REIVINDICACIONES

5 1.- Un procedimiento para la preparación de un compuesto
5 acaricida o aficida de fórmula:



10

donde R₁ es alquilo de 12 a 14 átomos de carbono, de cadena lineal,
ramificada o cíclica y R₂ es alquilo de 1 a 6 átomos de carbono,
de cadena lineal o ramificada, o cicloalquilo de 3 a 6 átomos de
carbono, cuyo procedimiento se caracteriza porque comprende el ha-
15 cer reaccionar un compuesto de fórmula:



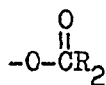
20

donde R₁ es alquilo de 12 a 14 átomos de carbono, de cadena lineal,
ramificada o cíclica con al menos un equivalente de un compuesto
de fórmula:



25

1 donde X es un grupo residual adecuado tal como



5 y R₂ es alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, de cadena lineal o ramificada o cicloalquilo de 3 a 6 átomos de carbono.

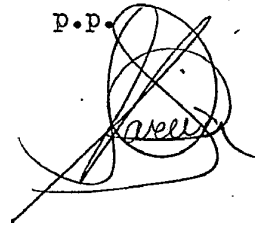
2.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN COMPUESTO ACARICIDA O AFICIDA

10 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de treinta y una páginas mecanografiadas.

Madrid, 9 de mayo de 1.975

BERNARDO UNGRIA

P.P.

15 

20

25