

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



10	ES	11	NUMERO	158143	10	A 1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION			

(Case 5-10331/1-4/3)

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C07C/A01N		

64	TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS DERIVADOS DE UN ESTER DE ACIDO CICLOPROPANCARBOXILICO"	

71	SOLICITANTE (ES)
CIBA-GEIGY A.G.	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE	
BASILEA (Suiza)	

72	INVENTOR (ES)
Willy Meyer, Dr. Jozef Drabek, Dr. Saleem Farooq, Dr. Laurenz Gsell y Dr. Odd Kristiansen.	

73	TITULAR (ES)
CIBA-GEIGY A.G.	

74	REPRESENTANTE
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.	

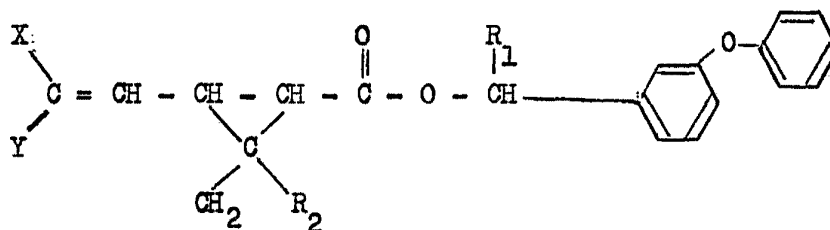
DESCRIPCIÓN

=====

Este invento se refiere a ésteres de ácido ciclopropanocarboxílico, al procedimiento para prepararlos y al empleo de ellos en la lucha contra los parásitos.

Estos ésteres de ácido ciclopropanocarboxílico

5. tienen la fórmula



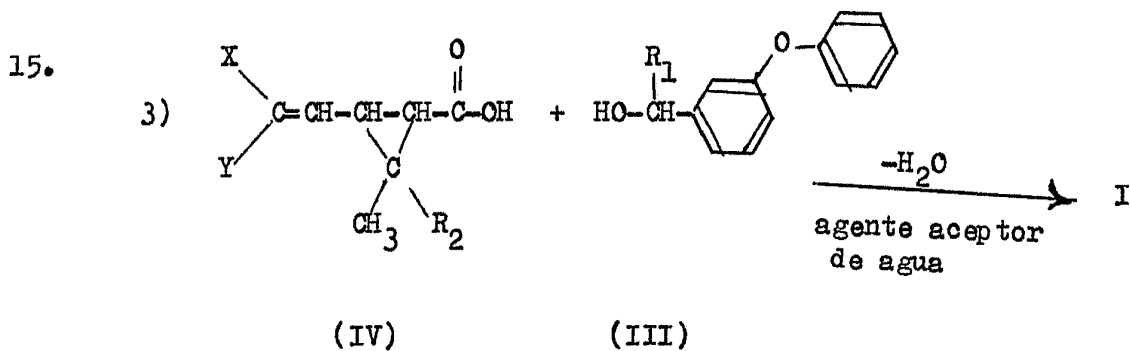
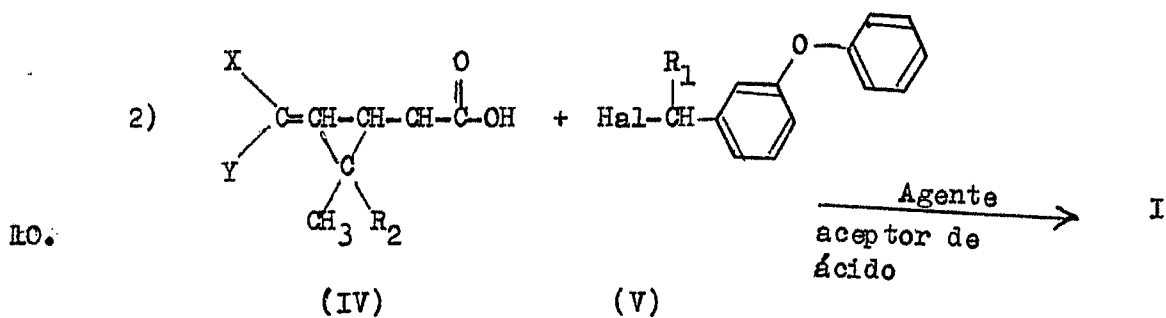
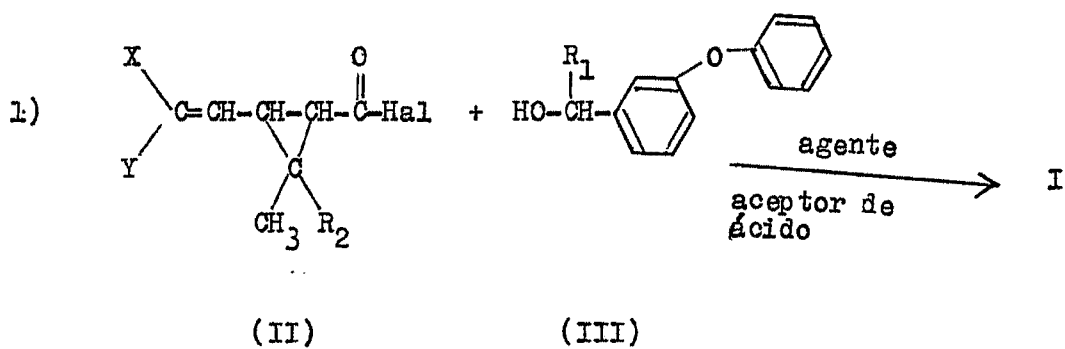
10. en la que

- X e Y significan cada uno cloro, flúor o bromo,
- R₁ significa alquilo de C₁-C₅ y
- R₂ significa hidrógeno o metilo.

15. Los grupos alquílicos representados por R₁ pueden ser de cadena lineal o ramificados. Ejemplos de tales grupos son metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo normal, isobutilo, butilo secundario, butilo terciario, n-pentilo y sus isómeros. En virtud de su acción se prefieren los compuestos de la fórmula I en los que

20, X y lo mismo Y significan flúor, cloro o bromo, mientras que R₁ y R₂ significan cada uno metilo.

Los compuestos de la fórmula I se preparan por métodos ya de sí conocidos; por ejemplo, de la manera siguiente:



En las fórmulas II, III, IV y V los símbolos R_1 , R_2 , X e Y tienen el significado que ya se las ha atribuido para la fórmula I y Hal representa un átomo de halógeno, en particular cloro.

5. En calidad de agente aceptor de ácido para los procedimientos 1 y 2 entran en cuenta especialmente las aminas terciarias, como las trialquilaminas y la piridina, y además los hidróxidos, óxidos, carbonatos y bicarbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos, lo mismo que los alcoholatos de metal alcalino, como, por ejemplo, el butilato potásico terciario y el metilato sódico. En calidad de agente aceptor de agua para el procedimiento 3 puede emplearse, por ejemplo, la dicitclohexilcarbodiimida. Los procedimientos 1, 2 y 3 se efectúan a una temperatura de reacción entre -10 y 100° C, la mayoría de las veces entre 20 y 80° C, con presión normal o elevada y de preferencia en un disolvente o diluyente inerte.
- 10.
- 15.
20. En concepto de disolventes o diluentes inertes son aptos, por ejemplo, los éteres y los compuestos etéreos, como el éter dietílico, el éter dipropílico, el dioxano, el dimetoxietano y el tetrahidrofurano; las amidas, como las carbonamidas N,N-dialquiladas; los hidrocarburos alifáticos, aromáticos y halogenados, en particular benceno, tolueno, xileno, cloroformo y clorobenceno; los nitrilos, como el acetonitrilo; el sulfóxido de dimetilo y las cetonas; como la acetona y la metiletilcetona. El procedimiento 2 puede efectuarse también en solución acuosa.
- 25.

Las materias de partida de las fórmulas II a V son conocidas o pueden prepararse por analogía con métodos conocidos. Los compuestos de la fórmula I aparecen como mezclas de diversos isómeros ópticamente activos, así como cis/trans, si en la síntesis no se emplean materiales de partida isómeros que sean uniformemente de actividad óptica o respectivamente cis/trans. Las diversas mezclas de isómeros pueden resolverse en los isómeros uniformes por métodos conocidos. En el concepto de compuestos de la fórmula I se entienden tanto los isómeros individuales como sus mezclas. Los compuestos de la fórmula I son aptos para combatir parásitos animales y vegetales de diversa índole.

Así, se los puede utilizar para combatir a los ácaros y las garrapatas, por ejemplo de los géneros Tetranychus y Panonychus y de las familias de los dermanisidos y los ixódidos. Pero en particular son aptos para combatir los insectos, por ejemplo los de las familias de los tettigónidos, los gríllidos, los grillotálpidos, los blátidos, los redúvidos, los pirrocóridos, los cimí- cidos, los delfácidos, los afídidos, los diaspídidos, los pseudocóccidos, los escarabeidos, los derméstidos, los coccinélidos, los tenebriónidos, los crisomélidos, los brúquidos, los tineidos, los noctúidos, los liman- tríidos, los pirálidos, los culícidos, los tipúlidos, los estomóxidos, los tripétidos, los múscidos, los cali- fóridos y los pulcídidos. Sobre todo los compuestos de la fórmula I se prestan para combatir los insectos perjudi-

ciales para las plantas, especialmente los insectos fitófagos, en las plantas ornamentales y las útiles, sobre todo en los cultivos de algodón (por ejemplo, contra Spodoptera littoralis y Heliothis virescens)

5. y los cultivos hortícolas (por ejemplo, contra Leptinotarsa decemlineata y Myzus persicae).

Las materias activas de la fórmula I manifiestan también acción muy favorable contra las moscas, como por ejemplo Musca domestica y las larvas de mosquito.

10. La acción acaricida o insecticida puede ampliarse considerablemente y acomodarse a circunstancias determinadas mediante la adición de otros insecticidas y/o acaricidas. En calidad de aditivos son aptos, por ejemplo, los compuestos de fósforo orgánicos; los nitrofenoles y sus derivados; las formamidas; las ureas; otros compuestos de índole piretrínica; y asimismo carbamatos e hidrocarburos clorados.
- 15.

Los compuestos de la fórmula I se combinan también muy ventajosamente con substancias que ejerzan efecto sinérgico o reforzante sobre los iretroides. Ejemplos de tales compuestos son, entre otros, el butóxido de piperonilo, el éter propinílico, las propiniloximas, los propinilcarbamatos y los propinilfosfonatos; el 2-(3,4-metilendioxifenoxi)-3,6,9-trioxaundecano (Sesamex y respectivamente Sesoxane), los S,S,S-tributilfosforotritioatos y el 1,2-metilendioxo-4-(2-(octilsulfonil)-propil)-benceno.

- 25.

Los compuestos de la fórmula I pueden utilizarse por sí solos o junto con vehículos apropiados y/o materias suplementarias apropiadas. Las materias suplementarias apropiadas pueden ser sólidas o líquidas y corresponden a las materias que se usan en la técnica de las formulaciones, como, por ejemplo, materias naturales o regeneradas, disolventes, dispersantes, humectantes, fijadores, espesantes, aglomerantes y/o abonos.

5.

La preparación de agentes conformes a este invento se efectúa de manera ya de sí conocida, por mixturación y/o molturación íntimas de las materias activas de la fórmula I con las materias de vehículo apropiadas, eventualmente con adición de dispersantes o disolventes inertes para las materias activas. Estas pueden hallarse y aplicarse en las formas de presentación siguientes:

10.

15.

Formas de presentación sólidas:

Agentes de espolvoreo, agentes de esparcimiento, granulados (granulados de envoltura, granulados de impregnación y granulados homogéneos)

20.

Formas de presentación líquidas:

25.

a) Concentrados de materia activa dispersables en agua:

polvos para aspersiones (polvos humectables), pastas, emulsiones

b) Soluciones.

- El contenido de materia activa en los agentes que se han descrito antes se halla entre 0,1 y 95 %, aunque cabe señalar que para la aplicación desde aviones o por medio de otros aparatos de aplicación apropiados es posible utilizar concentraciones hasta el 99,5 % o aún la materia activa pura.
- 5.

Las materias activas de la fórmula I pueden formularse, por ejemplo, de la manera siguiente (las partes significan partes en peso):

10. Agentes de espolvoreo:

Para preparar a) un agente de espolvoreo al 5 % y b) un agente de espolvoreo al 2 % se emplean las materias siguientes:

- 15.
- a) 5 partes de materia activa y
95 partes de talco;
 - b) 2 partes de materia activa,
1 parte de ácido silícico ultradisperso y
97 partes de talco.

20. Se mezcla la materia activa con las materias de vehículo y se muele.

Granulado:

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

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

- Se mezcla la substancia activa con la epiclo-
rohidrina y se disuelve con 6 partes de acetona; luego
se añaden el polietilenglicol y el éter cetilpoliglicó-
lico. La solución así obtenida se rocía sobre el caolín
5. y a continuación se evapora en vacío la acetona.

Polvo para aspersiones:

- Para preparar a) un polvo para aspersiones al
40 %, b) y c) polvos para aspersiones al 25 % y d) un
polvo para aspersiones al 10 % se emplean los ingredien-
tes siguientes:
10. a) 40 partes de materia activa,
5 partes de ácido ligninsulfónico, sal sódica,
1 parte de ácido dibutilnaftalinsulfónico, sal
sódica, y
15. 54 partes de ácido silícico;
- b) 25 partes de materia activa,
4,5 partes de ligninsulfonato cálcico,
1,9 partes de mezcla 1:1 de creta de Champagne
e hidroxietilcelulosa,
20. 1,5 partes de dibutil-naftalinsulfonato sódico,
19,5 partes de ácido silícico,
19,5 partes de creta de Champagne y
28,1 partes de caolín;
- c) 25 partes de materia activa,
25. 2,5 partes de isooctilfenoxi-polietilen-etanol,
1,7 partes de mezcla 1:1 de creta de Champagne e
hidroxietilcelulosa,

- 8,3 partes de silicato sódico de aluminio,
16,5 partes de kieselgur y
46 partes de caolín;
- d) 10 partes de materia activa,
5. 3 partes de mezcla de las sales sódicas de sulfatos saturados de alcohol graso,
5 partes de condensado de ácido naftalinsulfónico y formaldehído y
82 partes de caolín.
10. Se mezcla íntimamente en mezcladoras apropiadas la materia activa con las materias suplementarias y se muele en molinos y calandrias apropiados. Se obtienen polvos para aspersiones que se pueden diluir con agua para formar suspensiones de cualquier concentración que se desee.
- 15.

Concentrados emulgibles:

Para preparar: a) un concentrado emulgible al 10 %, b) un concentrado emulgible al 25 % y c) un concentrado emulgible al 50 % se emplean las materias siguientes:

20. a) 10 partes de materia activa,
3,4 partes de aceite vegetal epoxidado,
3,4 partes de un emulgente combinado que se compone de éter poliglicólico de alcohol graso y sulfonato de alquilarilo, sal cálcica,
25. 40 partes de dimetilformamida y
43,2 partes de xileno;

5. b) 25 partes de materia activa,
 2,5 partes de aceite vegetal epoxidado,
 10 partes de una mezcla de sulfonato de alquil-
 arilo y éter poliglicólico de alcohol graso,
 5 partes de dimetilformamida y
 57,5 partes de xileno;
- c) 50 partes de materia activa,
 4,2 partes de éter tributilfenol-poliglicólico,
 5,8 partes de dodecibencensulfonato cálcico,
10. 20 partes de ciclohexanona y
 20 partes de xileno.

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

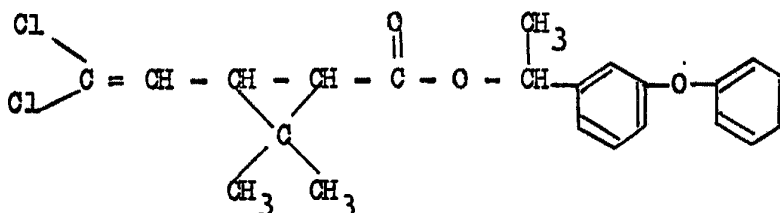
15. Agentes para rociadura:

Para preparar: a) un agente para rociadura al 5 % y b) un agente para rociadura al 95 % se emplean los ingredientes siguientes:

20. a) 5 partes de materia activa,
 1 parte de epiclorohidrina y
 94 partes de bencina (de gama de ebullición
 160 a 190° C);
- b) 95 partes de materia activa y
 5 partes de epiclorohidrina.

Ejemplo 1

Preparación del compuesto



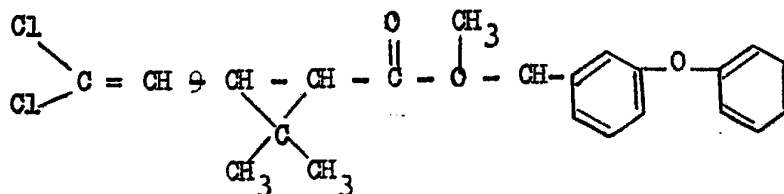
5.

A una solución de 4,5 g de cloruro de ácido 2,2-dimetil-3-(β,β -diclorovinil)-ciclopropancarboxílico y 4,25 g de 3-fenoxi- α -hidroxietilbenceno en 100 cc de tolueno se añaden a gotas, a la temperatura del ambiente, 1,72 g de piridina. La temperatura sube entonces hasta 30° C. Se agita a continuación la mezcla reaccional a 20-25° C durante 15 horas, se la sacude con H₂O, se la seca sobre sulfato sódico y se la concentra por completo.

10.

15.

Mediante cromatografía con tolueno sobre gel de sílice del producto bruto obtenido, se obtiene el compuesto de la fórmula

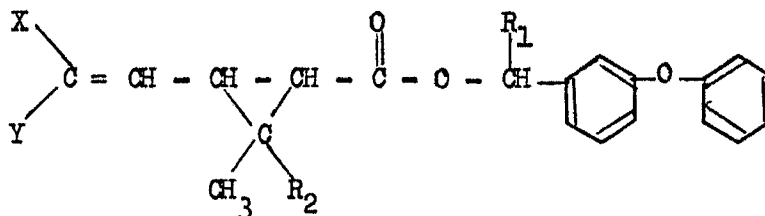


20.

en forma de aceite incoloro, con refracción de $n_D^{20} = 1,563$.

De manera análoga se preparan también los compuestos siguientes:





	X	Y	R ₁	R ₂	Refracción	
5.	Cl	Cl	iso-C ₃ H ₇	CH ₃	n _D ^{20°}	1,5518
	Cl	Cl	C ₅ H ₁₁ (in)	CH ₃	n _D ^{20°}	1,5465
	Br	Br	CH ₃	CH ₃	n _D ^{20°}	1,574
	Br	Br	iso-C ₃ H ₇	CH ₃	n _D ^{20°}	1,5613
10.	Cl	Cl	n-C ₃ H ₇	CH ₃	n _D ^{20°}	1,5228
	F	F	CH ₃	CH ₃	n _D ^{20°}	1,5283
	Cl	Cl	CH ₃	H	n _D ^{21°}	1,561
	F	F	C ₂ H ₅	CH ₃	n _D ^{21°}	1,519
	Br	Br	C ₅ H ₁₁ (n)	CH ₃	n _D ^{21°}	1,556
15.	Cl	Cl	C ₂ H ₅	CH ₃	n _D ^{22°}	1,555
	F	F	C ₃ H ₇ (iso)	CH ₃	n _D ^{21°}	1,5245
	Br	Br	C ₂ H ₅	CH ₃	n _D ^{21°}	1,568
	Cl	Cl	C ₄ H ₉ (n)	CH ₃	n _D ^{21°}	1,545
	Cl	Cl	C ₄ H ₉ (iso)	CH ₃	n _D ^{21°}	1,546

Ejemplo 2

A) Acción insecticida por ingestión

5. Se rociaron con una emulsión acuosa al 0,05 % de materia activa (obtenida a partir de un concentrado emulgible al 10 %) unas plantas de tabaco y de patata.

Una vez seca la rociadura, se poblaron las plantas de tabaco y de patata con orugas de Spodoptera littoralis en el estadio L₃ y de Heliothis virescens en el estadio L₃.

10. La prueba se efectuó a 24° C y con 60 % de humedad relativa del aire.

15. Los compuestos según el Ejemplo 1 mostraron en esta prueba acción positiva de exterminio por ingestión contra las orugas de Spodoptera littoralis y Heliothis virescens.

B) Acción insecticida por contacto

20. Un día antes de la aplicación se infectaron con unos 200 pulgones de las hojas (Aphis fabae) por planta unas plantas de haba (Vicia faba) criadas en macetas. La aplicación se realizó por medio de una jeringa de aire comprimido sobre las hojas pobladas de pulgones, empleando un caldo para aspersiones en concentración de 1000 ppm (preparado a partir de un polvo humectable al 25 %).

25. La evaluación se efectuó a las 24 horas de la aplicación. Los compuestos según el Ejemplo 1 mostraron en esta prueba buena acción por contacto contra Aphis fabae.

Ejemplo 3Acción contra Acarina

- 12 horas antes de la prueba de la acción acaricida se poblaron con un trozo de hoja infestada de una cría en masa de Tetranychus urticae unas plantas de Phaseolus vulgaris (judía común). Los estadios móviles transferidos se rociaron con los preparados de experimentación emulsionados valiéndose de un pulverizador de cromatografía y procediendo de modo que no se produjera escurrimiento del caldo de aspersión. Al cabo de 2 a 7 días se examinaron con el binocular las larvas, los adultos y los huevos y el resultado de la evaluación se expresó en tanto por ciento. Durante el "período de guardia" las plantas tratadas se mantuvieron a 25° C en cabinas de invernadero.

Los compuestos según el Ejemplo 1 manifestaron buena acción en esta prueba contra los huevos, las larvas y los adultos de Tetranychus urticae.

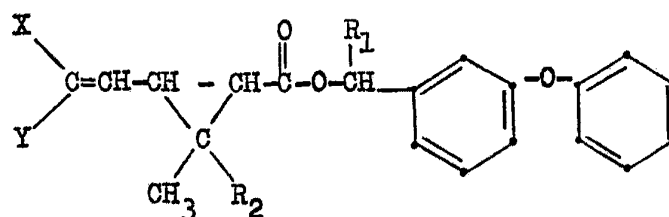
= . =

20. REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones.

1. Procedimiento para la preparación de nuevos derivados de un éster de ácido ciclopropanocarboxílico, de la fórmula general





5. en la que

X e Y significan cada uno flúor, cloro o bromo,

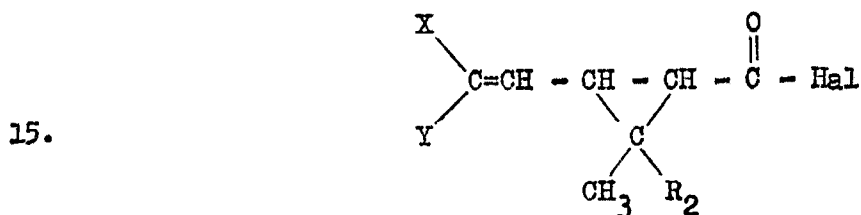
R₁ significa alquilo de C₁-C₅ y

R₂ significa hidrógeno o metilo,

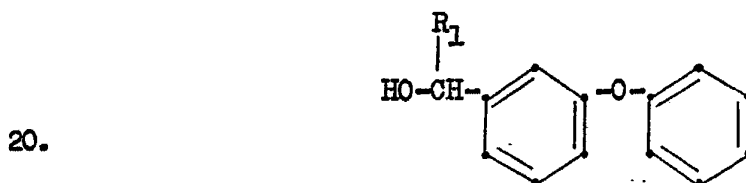
que constituyen el componente activo en agentes antipara-

10.

sitarios caracterizado por hacerse reaccionar en presen-
cia de un agente aceptor de ácido, un compuesto de la
fórmula



con un compuesto de la fórmula



donde

R₁, R₂, X e Y

tienen el mismo significado que en la
fórmula I, mientras que

25.

Hal representa un átomo de halógeno.

2. Procedimiento para la preparación de nuevos
derivados de un éster de ácido ciclopropanocarboxílico.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 17 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a

25 ABR. 1977

p.a.

JAIME ISERN

p. p.



Firmado: JESUS PICAZO

