



ESPAÑA

⑩ ES	⑪ NUMERO 459.954	⑬ A1
	⑫ FECHA DE PRESENTACION 21-6-1977	

PATENTE DE INVENCION

④⑨ PRIORIDADES: ⑤① NUMERO	⑤② FECHA	⑤③ PAIS
P 26 27 779.2	22-6-1976	R.F.A.

④⑦ FECHA DE PUBLICIDAD	⑤④ CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C // A01N	④② PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

④④ TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DERIVADOS DE CICLOPROPANO"

④① SOLICITANTE (S) CELANERCK GmbH & CO. KG (CM-65- Dr.Ho/sk)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Ingelheim, R.F.A.
--

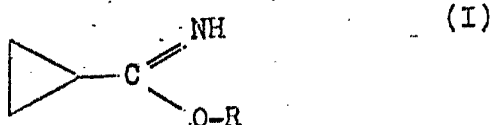
④② INVENTOR (ES) Dr. Walter Ost, Dr. Klaus Thomas y Dr. Ricarda Prokic-Immel

④③ TITULAR (ES)

④④ REPRESENTANTE DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-66.156)
--

jga

1 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de derivados de ciclopropano de la fórmula



5 en la que

R representa un radical alcohilo de cadena recta o ramificada con 3-22 átomos de carbono, o un radical alqueno de cadena recta o ramificada con 3-18 átomos de carbono, en especial en forma de sus sales por adición de ácido.

10 Acidos adecuados para la formación de sales son, ante todo, los ácidos clorhídrico, bromhídrico, nítrico, sulfúrico, perclórico, bencenosulfónico, dodecibencenosulfónico, láctico y cítrico.

15 Compuestos de la fórmula I se obtienen en forma de los clorhidratos, si se hace reaccionar cianuro de ciclopropilo con un alcohol correspondiente, ROH, en presencia de cloruro de hidrógeno anhidro. La reacción se realiza a temperaturas entre aproximadamente -30°C y 50°C, de preferencia entre aproximadamente -10 y 30°C, en un disolvente (por ejemplo éter dietílico, dioxano, exceso del alcohol ROH utilizado).

20 A partir de los clorhidratos se pueden obtener también las sales de otros ácidos, transformando el clorhidrato con una base inorgánica u orgánica en el iminoéster libre, y haciendo reaccionar éste con el ácido deseado, de modo habitual para obtener la sal.

25 Los compuestos según la invención son nuevos.
30 Son adecuados como sustancias activas para agentes pesti-

1 cidas, sobre todo para la lucha contra ácaros arácnidos, por ejemplo Tetranychus urticae, así como para la utilización como productos intermedios para la preparación de otras sustancias activas.

5 La reducción de las poblaciones de ácaros arácnidos se basa en parte en un efecto ovicida, y en parte en un efecto inhibidor de la fertilidad. Como consecuencia de este mecanismo, el efecto no es apreciable inmediatamente después de la aplicación, al contrario que en el caso de los acaricidas comerciales habituales, sino sólo después de algunos días, y con frecuencia alcanza su máximo
10 sólo después de algunas semanas.

Esto se deduce de la tabla siguiente.

En ella está representada la influencia de algunas sustancias activas según la invención sobre el ataque
15 o infestación (Tetranychus urticae sobre habas silvestres, ataque en % del testigo).

Compuesto según el ejemplo	% de ataque después de			
	6	11	15	19 días
20 1	55	15	9	5
2	36	29	22	
6	5	1	1	

También es especialmente importante la buena actividad de los compuestos según la invención contra ácaros arácnidos
25 resistentes a ésteres de ácido fosfórico.

Los compuestos según la invención pueden ser formulados de modo conocido de por sí con sustancias auxiliares y/o vehículos habituales, para formar agentes pesticidas habituales listos para su aplicación, por ejemplo solu
30

1 ciones, emulsiones, aerosoles, suspensiones, polvos para
espolvorear granulados, o para formar concentrados, por
ejemplo concentrados en emulsión, polvos en suspensión. Las
concentraciones de aplicación están entre aproximadamente
5 100 y 2000 ppm (partes por millón), de preferencia entre
a partir de los cuales se preparan caldos para rociar por
mezclado con agua, están contenidos por lo general aproxi-
madamente 5 a 95 por ciento en peso de sustancia activa.

Las cantidades de utilización por hectárea están
10 entre 0,2 y 10 kg, de preferencia entre 0,5 y 3 kg.

Ejemplo de formulación

Polvo en suspensión

- 20 % de sustancia activa según la invención
- 15 10 % de Merpoxen NO 90 (emulsionante)
- 10 % de ácido silícico coloidal (vehículo)
- 60 % de Chinafill

La preparación de los compuestos según la invención está
ilustrada más detalladamente en los ejemplos siguientes.

20

Ejemplo 1

Clorhidrato de ciclopropil-imino-O-éster etílico

A través de una solución de 3,35 g (0,05 moles) de cianuro
de ciclopropilo en 50 ml de etanol se hace pasar a -2°C du-
25 rante 3 horas una corriente lenta de cloruro de hidrógeno.

La mezcla se conserva durante 20 horas a la temperatura am-
biente y se evapora en vacío. El residuo cristalino se agi-
ta con éter, se filtra con succión y se seca.

30

Se obtienen 7,4 g (100 % de la teoría) de cristales incolo-

1 ros de punto de descomposición 118°C.

Ejemplo 2

Clorhidrato de ciclopropil-imino-O-éster-n-butílico

5 A través de una solución de 3,4 g (0,05 moles) de cianuro de ciclopropilo y 3,7 g (0,05 moles) de n-butanol en 60 ml de éter seco se hace pasar lentamente a 0°C durante 3 ho-
ras una corriente de cloruro de hidrógeno. A continuación la mezcla se mantiene durante 4 horas a la temperatura am-
biente y se concentra por evaporación en vacío. El residuo
10 cristalino se recrystaliza en acetonitrilo.

Se obtienen 5,4 g (62 % de la teoría) de cristales incolores de punto de descomposición 118°C.

Ejemplo 3

15 Clorhidrato de ciclopropil-imino-O-éster-n-octílico

De modo correspondiente al del ejemplo 2, a partir de cianuro de ciclopropilo y n-octanol.

Punto de descomposición 110°C.

20 Ejemplo 4

Clorhidrato de ciclopropil-imino-O-éster-n-dodecílico

De modo correspondiente al del ejemplo 2, a partir de cianuro de ciclopropilo y n-dodecanol.

Punto de descomposición 113°C.

25

Ejemplo 5

Clorhidrato de ciclopropil-imino-O-éster-n-hexadecílico

De modo correspondiente al del ejemplo 2, a partir de cianuro de ciclopropilo y n-hexadecanol.

30

1 Punto de descomposición: 108 - 110°C.

Ejemplo 6

Nitrato de ciclopropil-imino-O-éster-n-hexadecílico

5 a) 34,5 g (0,1 moles) de clorhidrato de ciclopropil-imino-
-O-éster-n-hexadecílico se suspenden en 100 ml de hielo/
agua y 200 ml de éter diisopropílico. Con enfriamiento y
agitación intensa, se añade a la mezcla una suspensión de
10 9,4 g (0,12 moles) de bicarbonato sódico en 30 ml de agua.
La mezcla se agita intensamente durante otros 30 minutos
bajo enfriamiento con hielo, disolviéndose las sustancias
sólidas. Se separa la fase orgánica, se seca sobre sulfa-
to de sodio, y se concentra por evaporación en vacío a
20°C.

15 Se obtienen 31 g (100 % de la teoría) del iminoéster libre,
como masa incolora cerosa de p.f. 33°C.

20 b) A una solución de 6,2 g (0,02 moles) del iminoéster ob-
tenido según a) en 150 ml de éter diisopropílico se añade
gota a gota 1 ml de ácido nítrico al 65 por ciento, for-
mándose un precipitado. La mezcla se agita aún durante 30
minutos a la temperatura ambiente, el precipitado se fil-
tra con succión, se lava con un poco de hielo/agua y a
continuación con acetona, y se seca. Se obtienen 6,4 g
(87 % de la teoría) de cristales incoloros de p.f. 83°C.

25 Ejemplo 7

Citrato de ciclopropil-imino-O-éster-n-hexadecílico

De modo correspondiente al del ejemplo 6, a partir del ci-
clopropilimino-O-éster-n-hexadecílico y ácido cítrico.

30 Cristales incoloros de p.f. 95°C.

1 Ejemplo 8

Dodecylbencenosulfonato de ciclopropil-imino-O-éster-n-
-hexadecílico

De modo correspondiente al del ejemplo 6, a partir de ciclopropilimino-O-éster-n-hexadecílico y ácido p-dodecylbencenosulfónico.

5

10

15

20

25

30

1

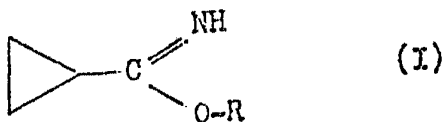
REIVINDICACIONES

5

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.- Procedimiento para la preparación de derivados de ciclopropano de la fórmula I.

10



15

en la que R representa un radical alcohilo con 3 - 22 átomos de carbono o un radical alquenilo con 3 - 18 átomos de carbono, así como sus sales por adición de ácido, caracterizado porque se hace reaccionar cianuro de ciclopropilo con un alcohol ROH, en el que R tiene el significado antes indicado, en presencia de cloruro de hidrógeno anhidro, y porque eventualmente, a partir de las sales primeramente obtenidas se preparan del modo habitual iminoésteres o sales de otros ácidos.

20

2ª.- Procedimiento para la preparación de derivados de ciclopropano.

25

30

MCE

1

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

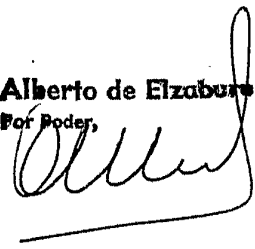
Esta Memoria consta de ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 23.FEB.1978

P.A.

Alberto de Elizaburu
For Poder,



10

15

20

25

30

mce