

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

Concedida de acuerdo con la Ley de Patentes en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

(Case 5-10980/1+2/C/=)

PATENTE DE INVENCION

466862

11	ES	NUMERO	10
21			A1
22		FECHA DE PRESENTACION	

<p>30 PRIORIDADES:</p> <p>31 NUMERO</p> <p>1690/77 9347/77 186/78</p>	<p>32 FECHA</p> <p>11 Febrero 1.977 28 Julio 1.977 9 Enero 1.978</p>	<p>33 PAIS</p> <p>Suiza Suiza Suiza</p>
---	--	---

<p>47 FECHA DE PUBLICIDAD</p>	<p>51 CLASIFICACION INTERNACIONAL</p> <p style="font-size: 1.5em; font-family: cursive;">C07C // ADIN</p>	<p>62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA</p>
-------------------------------	---	---

54 TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN ESTER DE ACIDO CICLOPROPAN-CARBOXILICO"

71 SOLICITANTE (ES)

CIBA-GEIGY AG

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

BASILEA (Suiza)

72 INVENTOR (ES)

Dr. Jozef Drabek - Dr. Peter Ackermann - Dr. Saleem Farooq -  
Dr. Laurenz Gsell - Dr. Odd Kristiansen - Willy Meyer

73 TITULAR (ES)

CIBA-GEIGY AG

74 REPRESENTANTE

DON JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

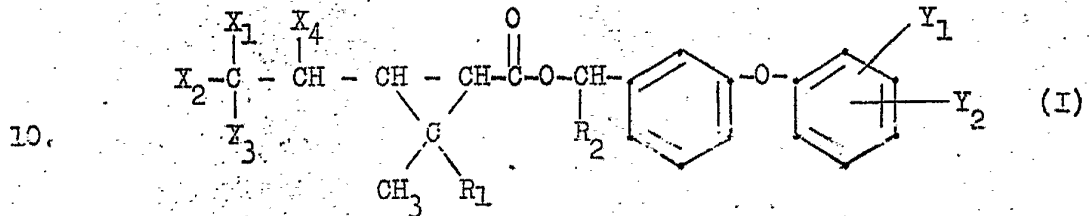
DESCRIPCIÓN

=====

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

5.

Tales ésteres de ácido ciclopropanocarboxílico tienen la fórmula:



en la que

15.

X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> son metilo, flúor, cloro o bromo,  
X<sub>3</sub> y X<sub>4</sub> son cloro o bromo y  
R<sub>1</sub> es hidrógeno o etilo

(o bien

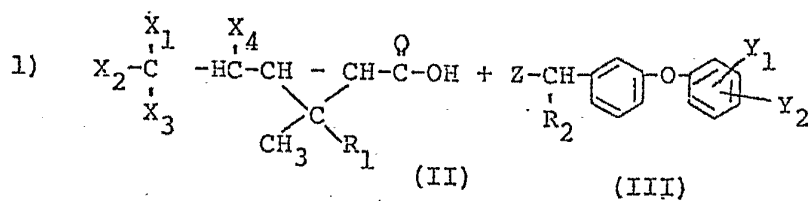
20.

X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> son metilo o flúor,  
X<sub>3</sub> y X<sub>4</sub> son cloro o bromo y  
R<sub>1</sub> es metilo),  
R<sub>2</sub> significa hidrógeno, metilo, ciano o etinilo e

25.

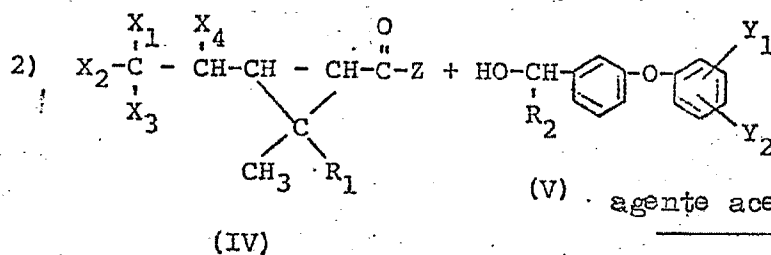
Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub> significan cada uno hidrógeno, halógeno, metilo o trifluorometilo.

Los compuestos de la fórmula I se sintetizan por métodos ya de sí conocidos; por ejemplo, así:



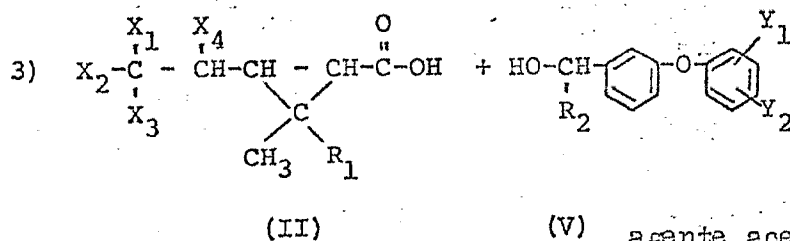
agente aceptor de ácido  $\xrightarrow{\quad}$  I

5.



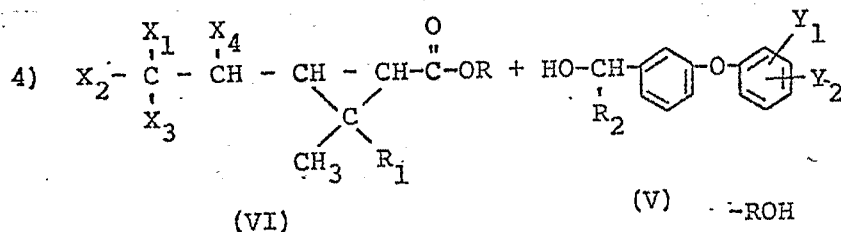
agente aceptor de ácido  $\xrightarrow{\quad}$  I

10.



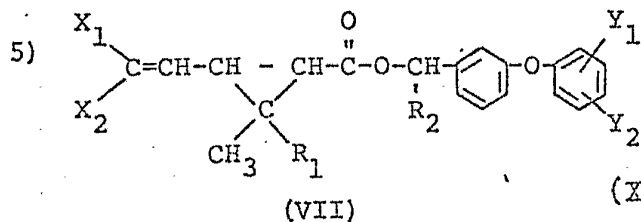
agente aceptor de agua  $\xrightarrow{\quad}$  I

15.



-ROH  $\xrightarrow{\quad}$  I

20.



bromación  $\xrightarrow{\quad}$  I

(X<sub>3</sub> y X<sub>4</sub> son bromo cada uno)

25.

En las fórmulas II a VII, los símbolos R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, X<sub>1</sub> a X<sub>4</sub>, Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub> tienen el mismo significado que se les ha asignado para la fórmula I.

- En las fórmulas III y IV, el símbolo Z denota un átomo de halógeno, en particular cloro o bromo; y en la fórmula VI, el símbolo R representa alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, en particular metilo o etilo. En
5. concepto de agente aceptor de ácido para los procedimientos 1 y 2 entran en cuenta especialmente las aminas terciarias, como la trialquilamina y la piridina, además de los hidróxidos, óxidos, carbonatos y bicarbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos, lo mismo que alcoholatos de metal
10. alcalino como, por ejemplo, el butilato potásico terciario y el metilato sódico. En concepto de agente aceptor de agua para el procedimiento 3 puede usarse la dicitclohexilcarbodiimida, por ejemplo. Los procedimientos 1 a 5 se realizan con temperatura de
15. reacción entre -10 y 120° 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. En
20. calidad de disolventes o diluentes son aptos, por ejemplo, éteres y compuestos etéreos, como el éter dietílico, el éter dipropílico, el dioxano, el dimetoxietano y el tetrahidrofurano; amidas, como las carbonamidas N,N-dialquiladas; hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos y asimismo hidrocarburos halogenados, en particular el benceno, el
25. tolueno, los xilenos, el cloroformo y el clorobenceno; nitrilos, como el acetonitrilo; el sulfóxido de dimetilo y cetonas, como la acetona y la metil-etilcetona.

Las materias de partida de las fórmulas II a VII son conocidas o pueden sintetizarse por métodos análogos a los conocidos.

5. Los compuestos de la fórmula I aparecen como mezcla de diversos isómeros ópticamente activos si en la síntesis no se emplean materiales de partida de actividad óptica uniforme. Las diversas mezclas de isómeros pueden resolverse en los isómeros individuales por métodos conocidos. Por "compuesto de la fórmula I" se entienden tanto los isómeros individuales como sus mezclas.

Los compuestos de la fórmula I son aptos para combatir a parásitos animales y vegetales de diversa índole.

15. En particular, los compuestos de la fórmula I sirven para combatir a los insectos, los ácaros fitopatógenos y las garrapatas; por ejemplo, los de los órdenes de los lepidópteros, coleópteros, homópteros, heterópteros, dípteros, acáridos, tisanópteros, ortópteros, anopluros, sifonópteros, malófagos, tisanuros, isópteros, psocópteros e himenópteros.

20. Los compuestos de la fórmula I sirven sobre todo para combatir a los insectos fitopatógenos, en particular los insectos devoradores de las plantas, en las plantaciones ornamentales y las útiles, especialmente en los cultivos de algodón

25.

(por ejemplo, contra Spodoptera littoralis y Heliothis virescens) y los de hortalizas (por ejemplo, contra Leptinotarsa decemlineata y Myzus persicae).

5. Las materias activas de la fórmula I manifiestan también acción muy favorable contra los mûscidos, como por ejemplo la mosca doméstica y las larvas de mosquito.

10. La acción acaricida y respectivamente insecticida puede ensancharse considerablemente y adaptarse a circunstancias determinadas por adición de otros insecticidas y/o acaricidas. En calidad de aditamentos son aptos, por ejemplo, los compuestos de fósforo orgánicos; los nitrofenoles y sus derivados; las formamidas; las ureas; otros compuestos del tipo de la piretrina y asimismo los carbamatos y los hidrocarburos clorados.

15. Los compuestos de la fórmula I se combinan también con especial ventaja con substancias que ejerzan efectos sinérgico o reforzante sobre los piretroides. Ejemplos de tales compuestos son, entre otros, el butóxido de piperonilo, el éter propin lico, las propiniloximas, los propinilcarbamatos y propinilfosfonatos, el 2-(3,4-metilendioxi-fenoxi)-3,6,9-trioxaundecano (Sesamex y respectivamente Sesoxane), los S,S,S-tributilfosforotritioatos y el 1,2-metilendioxi-4-(2-(octilsulfonil)-propil)-benzeno.

Los compuestos de la fórmula I pueden utilizarse por sí solos o junto con materias apropiadas de vehículo y/o de suplemento. Las materias suplementarias apropiadas pueden ser sólidas o

5. líquidas y corresponden a las materias que son usuales en la técnica de las formulaciones, como, por ejemplo, materias naturales o regeneradas, disolventes, dispersantes, humectantes, fijadores, espesantes, aglutinantes y/o abonos.

10. La preparación de agentes conformes a este invento se realiza 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
15. de dispersantes o disolventes que sean inertes para las materias activas. Estas pueden hallarse y usarse en las formas de presentación siguientes:

Formas de presentación sólidas:

20.

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

25.

Formas de presentación líquidas:

- a) Concentrados de materia activa dispersables en agua:

polvos para aspersiones (polvos humectables),  
pastas, emulsiones

b) Soluciones.

5. El contenido de materia activa en los agentes que se han descrito antes se halla entre 0,1 y 95 %; pero cabe señalar que para la aplicación desde aviones o por medio de otros recursos de aplicación adecuados es posible utilizar concentraciones hasta el 99,5 % o incluso la materia activa pura.
10. Las materias activas de la fórmula I pueden formularse de la manera siguiente, por ejemplo (las "partes" significan partes en peso):

Agentes de espolvoreo

15. Para preparar: a) un agente de espolvoreo al 5 % y b) un agente de espolvoreo al 2 %, se emplean las materias siguientes:
- a) 5 partes de materia activa y  
95 partes de talco;
20. b) 2 partes de materia activa,  
1 parte de ácido silícico ultradisperso y  
97 partes de talco.

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

25. Granulado

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

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

Se mezcla la sustancia activa con la epiclorohidrina y se disuelve con 6 partes de acetona; luego se añaden el polietilenglicol y el éter cetilpoliglicólico. La solución así obtenida se rocía sobre el caolín y a continuación se evapora en vacío la acetona.

10.

Polvos 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 usan los ingredientes siguientes:
- 15.

- a) 40 partes de materia activa,  
5 partes de ácido ligninsulfónico, sal  
sódica,
20. 1 parte de ácido dibutilnaftalinsulfónico,  
sal sódica, y  
54 partes de ácido silícico;

- b) 25 partes de materia activa,
25. 4,5 partes de ligninsulfonato cálcico,  
1,9 partes de mezcla 1:1 de creta de Champagne  
e hidroxietilcelulosa,

5.                   1,5 partes de dibutilnaftalinsulfonato  
                      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,  
                          2,5 partes de isooctilfenoxi-polietilen-  
                          -etanol,  
                          1,7 partes de mezcla 1:1 de creta de Champagne  
10.                   e hidroxietilcelulosa,  
                          0,3 partes de silicato sódico de aluminio,  
                          16,5 partes de kieselgur y  
                          46 partes de caolín;
- d) 10 partes de materia activa,  
15.                   3 partes de mezcla de las sales sódicas  
                          de sulfatos de alcohol graso saturados,  
                          5 partes de condensado de ácido naftalin-  
                          sulfónico y formaldehído y  
                          82 partes de caolín.
20.                   Se mezcla íntimamente la materia activa  
                      con la materia suplementaria en mezcladoras adecuadas  
                      y se muele en los molinos y con los rodillos corres-  
                      pondientes. Se obtienen polvos para aspersiones que  
                      pueden diluirse con agua para formar suspensiones de  
25.                   cualquier concentración que se desee.

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:

- 5.
- a) 10 partes de materia activa,  
3,4 partes de aceite vegetal epoxidado,  
3,4 partes de un emulgente de combinación  
constituído por éter poliglicólico de  
alcohol graso y sulfonato de alquilarilo,  
sal cálcica,  
40 partes de dimetilformamida y  
43,2 partes de xileno;
  - b) 25 partes de materia activa,  
2,5 partes de aceite vegetal epoxidado,  
10 partes de una mezcla de sulfonato de  
alquilarilo 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,  
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.

Agentes para nebulización

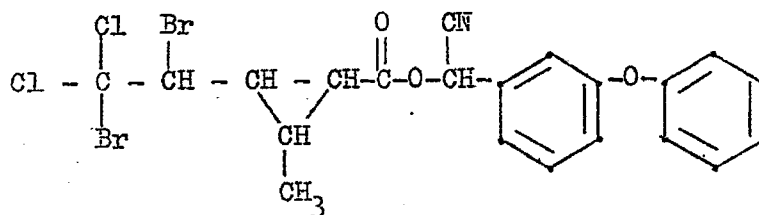
Para preparar: a) un agente de nebulización al 5 % y b) un agente de nebulización al 95 %, se emplean los ingredientes siguientes:

5. a) 5 partes de materia activa,  
1 parte de epiclorohidrina y  
94 partes de bencina (de intervalo de ebullición 160 a 190° C);
- b) 95 partes de materia activa y  
5 partes de epiclorohidrina.
- 10.

Ejemplo 1

Síntesis de éster  $\alpha$ -ciano-m-fenoxibencílico del ácido 3-(2',2'-dicloro-1',2'-dibromoetil)-2-metilciclopropanocarboxílico

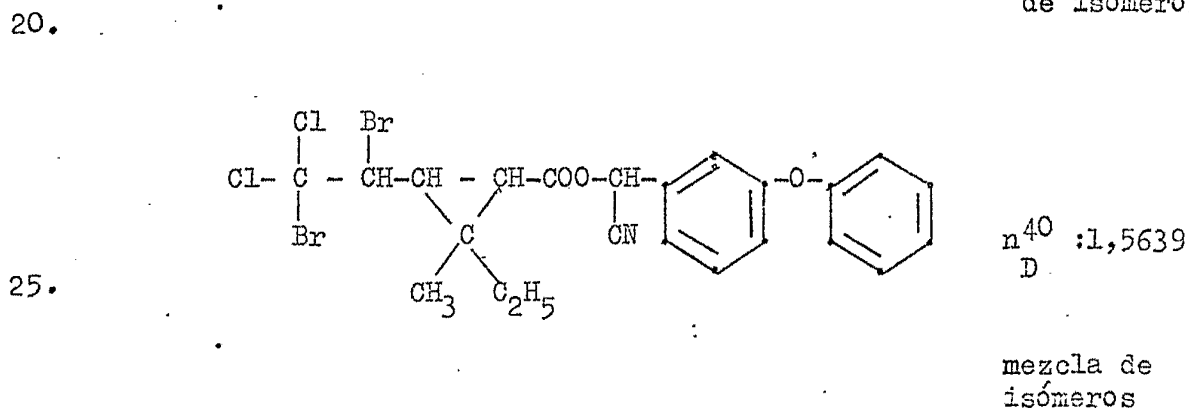
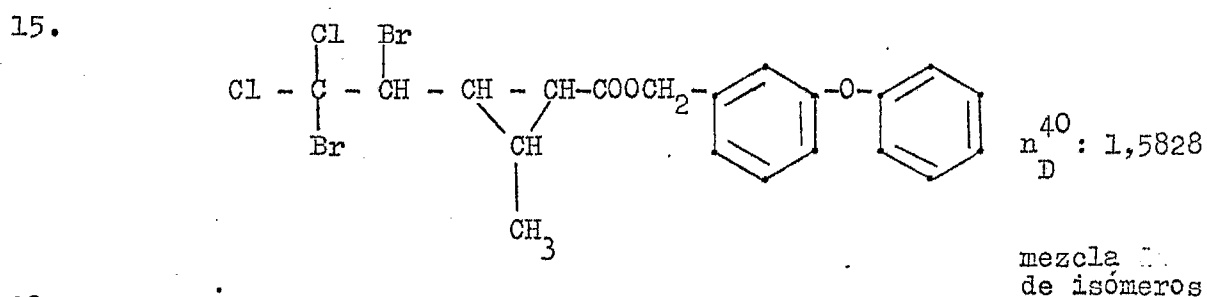
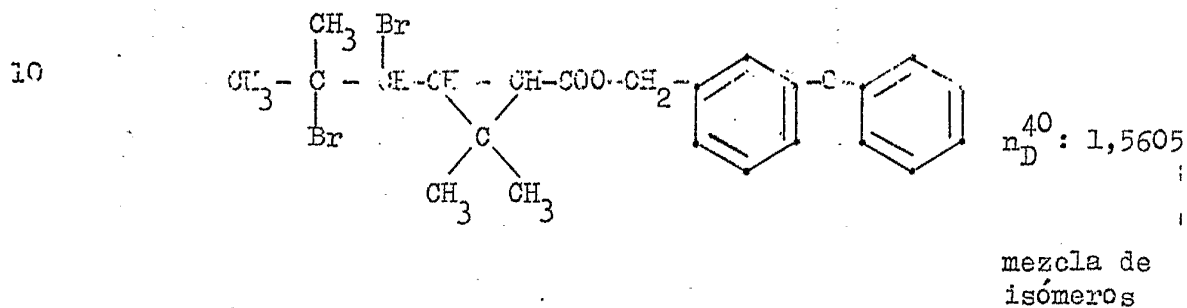
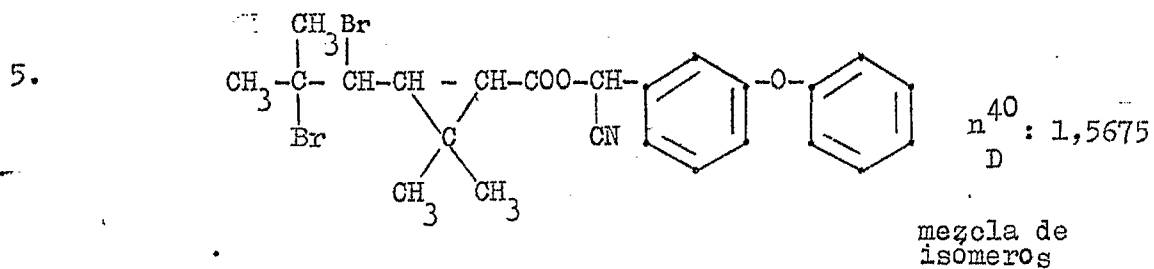
15. Se disuelven en 100 cc de tetracloruro de carbono 12 g de éster  $\alpha$ -ciano-m-fenoxibencílico del ácido 3-(2',2'-diclorovinil)-2,2-dimetilciclopropanocarboxílico. A 20-30° C se instilan en esta solución 4,77 g de Br<sub>2</sub>. Después de excluir por destilación el tetracloruro de carbono, se obtiene el
20. compuesto de la fórmula



25.

con refracción de  $n_D^{40} = 1,5776$  (mezcla de isómeros).

De manera análoga se sintetizan también los compuestos siguientes:



Ejemplo 2

Acción insecticida por ingestión

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

10. Una vez seca la empañadura, se poblaron las plantas de algodón con larvas L<sub>3</sub> de Spodoptera littoralis y de Heliothis virescens. La prueba se realizó a 24° C y con 60 % de humedad relativa del aire.

Los compuestos conformes al Ejemplo 1 manifestaron en esta prueba buena acción insecticida por ingestión contra las larvas de Spodoptera y de Heliothis.

15.

Ejemplo 3

Acción contra Chilo suppressalis

20. A unas macetas de plástico de 17 cm de diámetro superior se transplantaron por maceta 6 plantas de arroz de la especie Caloro y se criaron éstas hasta que alcanzaron unos 60 cm de altura. La infestación con larvas (L<sub>1</sub>: 3 a 4 mm de longitud) de Chilo suppressalis se efectuó a los dos días de haber añadido en forma de granulado la materia activa (cantidad de aplicación: 8 kg de substancia activa por hectárea) al agua de arrozal. La evaluación de la actividad insecticida se realizó a los 10 días de la adición del granulado.

25.

Los compuestos conformes al Ejemplo 1 mostaron en esta prueba eficacia contra Chilo suppressalis.

Ejemplo 4

5.

Acción acaricida

Doce horas antes de la prueba de la acción acaricida se cubrieron con un trozo de hoja infestado, procedente de una cría en masa de Tetranychus urticae, unas plantas de Phaseolus vulgaris.

10.

Los estadios móviles que se trasladaron fueran rociados, valiéndose de un pulverizador de cromatografía, con los preparados de ensayo emulsionados, procediendo de modo que no se produjera escurrimiento

15.

caldo de aspersión. Al cabo de 2 y de 7 días se examinaron bajo el binocular larvas, adultos y huevos para averiguar los individuos vivos y los muertos y se expresó el resultado en tanto por ciento. Durante el "período de observación" las plantas tratadas se mantuvieron en cabinas de invernadero a 25° C.

20.

Los compuestos conformes al Ejemplo 1 resultaron en esta prueba eficaces contra los adultos, las larvas y los huevos de Tetranychus urticae.

Ejemplo 5

Acción contra las garrapatas

25.

A) Rhipicephalus bursa

5. En un tubito de vidrio se contaron 5 garrapatas adultas y respectivamente 50 larvas de garrapata y se las sumergió por 1 a 2 minutos en 2 cc de una emulsión acuosa de una serie de diluciones con 100, 10, 1 ó 0,1 ppm, respectivamente, de la substancia en ensayo. Se cerró luego el tubito con un tapón de guata ajustado a las normas y se le puso cabeza abajo para que la guata absorbiera la emulsión de materia activa.

10. La evaluación se efectuó para los adultos al cabo de 2 semanas y para las larvas al cabo de 2 días. Para cada ensayo se realizaron dos repeticiones.

B) Boophilus microplus (larvas)

15. Con una serie de diluciones análoga a la de la prueba A) se realizaron ensayos con 20 larvas sensibles y respectivamente 20 parvas OP-resistentes cada vez. (La resistencia se refiere a la tolerancia para la diacinona).

20. Los compuestos conformes al Ejemplo 1 demostraron en esta prueba ser eficaces contra los adultos y las larvas de Rhipicephalus bursa y contra las larvas sensibles y respectivamente las OP-resistentes de Boophilus microplus.



en la que

$X_1$  y  $X_2$  son metilo, flúor, cloro o bromo,  
 $X_3$  y  $X_4$  son cloro o bromo y  
 $R_1$  es hidrógeno o etilo

5.

(o bien

$X_1$  y  $X_2$  son metilo o flúor,  
 $X_3$  y  $X_4$  son cloro o bromo y  
 $R_1$  es metilo),

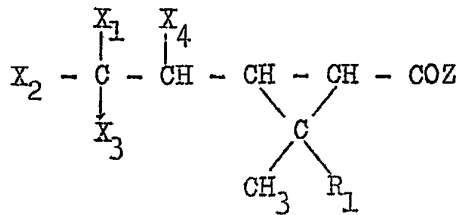
10.

$R_2$  significa hidrógeno, metilo, ciano o  
 etinilo e

$Y_1$  e  $Y_2$  significan cada uno hidrógeno, halógeno,  
 metilo o trifluorometilo,

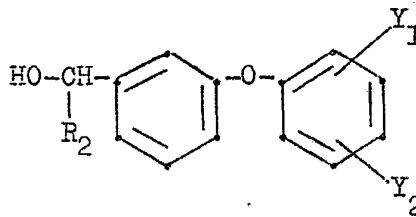
que constituye la materia activa en la composición de  
 agentes antiparasitarios, caracterizado por hacerse  
 reaccionar un compuesto de la fórmula

15.



20.

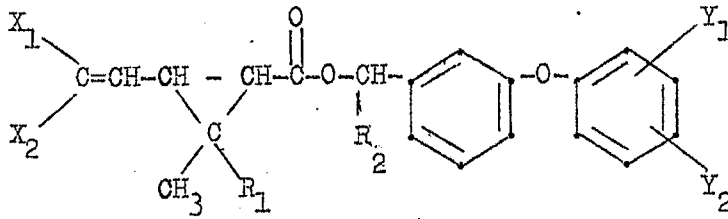
en presencia de un agente aceptor de ácido, con un  
 compuesto de la fórmula



25.

u opcionalmente, cuando  $X_3$  y  $X_y$  = bromo, bromarse un

compuesto de la fórmula



5.

donde

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, X<sub>1</sub> a X<sub>4</sub>, Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub>

tienen el mismo significado que se les ha asignado en la reivindicación 1

10.

Z representa un átomo de halógeno.

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

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 19 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

15.

Madrid, a 10 Febrero 1978

p.a.

JAIMÉ ISERN

p. p.

Firmado: JOSE F. NIETO