

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

| | | | |
|---------|----------------------------|---------|---------|
| (19) ES | (11) NUMERO | 468399 | (10) A1 |
| (21) | (22) FECHA DE PRESENTACION | 31-3-78 | |

RAN 6101/80
PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

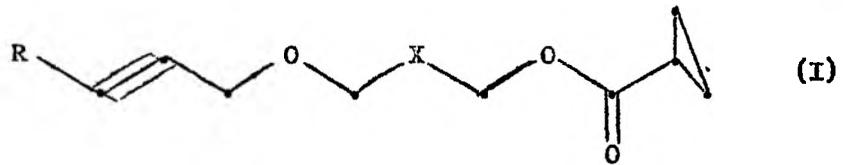
| | | |
|---|----------------------------------|--|
| (30) PRIORIDADES: | | |
| (31) NUMERO | (32) FECHA | (33) PAIS |
| A 2308/77 | 1 Abril 1977 | Austria |
| (47) FECHA DE PUBLICIDAD | (51) CLASIFICACION INTERNACIONAL | (52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
| | C07C; A01N | |
| (54) TITULO DE LA INVENCION | | |
| "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES DE ACIDO CICLOPROPAN-CARBOXILICO". | | |
| (71) SOLICITANTE (ES) | | |
| F. HOFFMANN-LA ROCHE & CIE., S.A. | | |
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE | | |
| BASILEA (Suiza) | | |
| (72) INVENTOR (ES) | | |
| René ZURFLUH. | | |
| (73) TITULAR (ES) | | |
| F. HOFFMANN-LA ROCHE & CIE., S.A. | | |
| (74) REPRESENTANTE | | |
| D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial. | | |

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a ésteres de ácido ciclopropan-carboxílico. Mas particularmente el invento se refiere a ésteres de ácido ciclopropan-carboxílico, a un procedimiento para su preparación, a las composiciones -
5 pesticidas que los contienen y a un procedimiento para la preparación de dichas composiciones.

El invento se refiere también a un método para el control de plagas utilizando dichas composiciones.

10 Los ésteres de ácido ciclopropan-carboxílico proporcionados por el presente invento tienen la fórmula general siguiente:



en donde

X representa un grupo alquilénico conteniendo de 6 a 10 átomos de carbono o un grupo 1,4-ciclohexilénico o 1,4-fenilénico y

20 R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquílico conteniendo de 1 a 3 átomos de carbono.

Los grupos alquilénicos antes citados son, de preferencia, grupos alquilénicos de cadena lineal. Sin embargo, pueden ser también grupos alquilénicos de cadena ramificada.

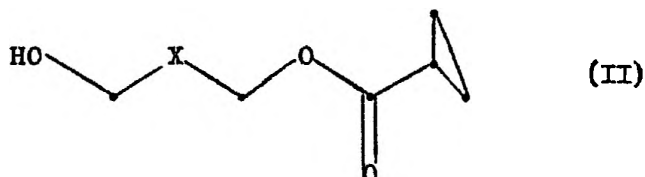
25 Los ésteres de ácido ciclopropan-carboxílico de la fórmula I son útiles como pesticidas y son especialmente apropiados para el control de insectos y ácaros, especialmente arañas.

30 De conformidad con el procedimiento proporcionado

do por el presente invento los ésteres de ácido ciclopropan carboxílico de la fórmula I se preparan

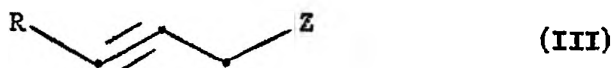
(a) haciendo reaccionar un éster de la fórmula general

5



en donde

10 X tiene el significado expuesto anteriormente, con un compuesto de la fórmula general



15

en donde

R tiene el significado antes indicado y

Z representa un átomo de cloro, bromo o yodo o

un grupo de mesiloxilo o tosiloxilo,

en presencia de un agente formador de alcoholato,

20

o bien

(b) haciendo reaccionar un alcohol de la fórmula general

25



en donde

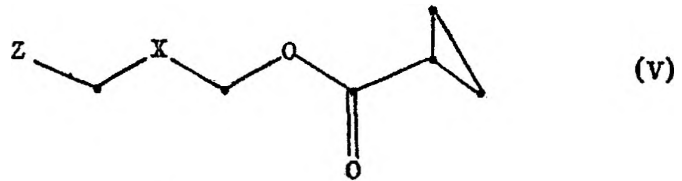
R y X tienen el significado antes indicado, con ácido ciclopropan-carboxílico o un derivado reactivo respectivo,

30

o bien

(c) haciendo reaccionar un éster de la fórmula

mula general



en donde

X y Z tienen el significado antes indicado, con un alcohol de la fórmula general



en donde

R tiene el significado antes indicado, en presencia de un agente formador de alcoholato.

15 Los ésteres de ácido ciclopropan-carboxílico preferidos de la fórmula I son aquellos en donde R representa un átomo de hidrógeno y X representa un grupo alquílenico de cadena lineal conteniendo de 8 a 10 átomos de carbono o un grupo 1,4-diclohexilénico.

20 Los ésteres de ácido ciclopropan-carboxílico - especialmente preferidos de la fórmula I son:

éster 10-(2-propiniloxi)decílico de ácido ciclopropan-carboxílico,

éster 11-(2-propiniloxi)undecílico de ácido ciclopropan-carboxílico,

25 éster 12-(2-propiniloxi)dodécílico de ácido ciclopropan-carboxílico,

éster [4-(2-propiniloxi)metil]-ciclohexil/metílico de ácido ciclopropan-carboxílico.

30 La reacción de un éster de la fórmula II con un compuesto de la fórmula III, de conformidad con la modalidad (a) del presente procedimiento se lleva a cabo en un

disolvente orgánico inerte, de preferencia en dimetilformamida, dioxano, triamida de ácido hexametilfosfórico, tetrahidrofurano o dimetoxietano o en una mezcla de dos o mas de estos disolventes. Se utiliza convenientemente un alcohol correspondiente y la reacción se lleva a cabo en presencia de un metal alcalino o metal alcalinotérreo, un hidruro o amida correspondiente o un hidróxido de metal alcalino. En este caso el alcoholato correspondiente se forma a partir del alcohol. Los metales alcalinos preferidos son sodio y potasio y los metales alcalinotérreos preferidos son calcio y magnesio. La temperatura con que se lleva a cabo la reacción no es crítica.

Convenientemente la reacción se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 0°C-20°C y al punto de ebullición de la mezcla reaccional. La reacción se lleva a cabo, de preferencia, a una temperatura comprendida entre 50°C y 70°C, especialmente cuando se utiliza como material de partida un compuesto de la fórmula III en donde Z representa un átomo de bromo.

De conformidad con la modalidad (b) del presente procedimiento se hace reaccionar ácido ciclopropano-carboxílico o un derivado reactivo respectivo con un alcohol de la fórmula IV o con un derivado reactivo respectivo.

El derivado reactivo de ácido ciclopropano-carboxílico es un haluro de ácido, un anhídrido de ácido, una imidazolida, un éster formado con un alcohol de bajo punto de ebullición, una sal de metal alcalino, una sal de plata o una sal de una amina terciaria. Los haluros o ésteres de ácido sulfónico son ejemplos de derivados reactivos de un alcohol de la fórmula IV.

La reacción de un alcohol de la fórmula

IV con ácido ciclopropan-carboxílico se lleva a cabo, de preferencia, en un disolvente inerte apropiado a la temperatura del ambiente o a una temperatura elevada y bajo condiciones que sean apropiadas para la disociación de agua, por ejemplo en presencia de dicitclohexilcarbodiimida o mediante separación por destilación azeotrópica del agua formada a partir de la mezcla reaccional catalizada.

5

Cuando en calidad de material de partida se utiliza un haluro de ácido ciclopropan-carboxílico, su reacción con un alcohol de la fórmula IV se lleva a cabo a la temperatura del ambiente y en presencia de un aceptor de ácido (por ejemplo una amina terciaria tal como piridina o trietilamina). En calidad de agente aceptor de ácido pueden utilizarse también hidróxidos de metal alcalino o hidroxidos de metal alcalino térreos. Un agente aceptor de ácido preferido es, por ejemplo, hidróxido sódico.

10

15

El éster de ácido ciclopropan-carboxílico correspondiente de la fórmula I se obtiene con elevado rendimiento. El cloruro de ácido ciclopropan-carboxílico es el haluro de ácido ciclopropan-carboxílico preferido. La reacción se lleva a cabo, de preferencia, en presencia de un disolvente inerte tal como benceno, tolueno o éter de petróleo.

20

Los ésteres de ácido ciclopropan-carboxílico de la fórmula I pueden prepararse con buen rendimiento haciendo reaccionar la imidazolida de ácido ciclopropan-carboxílico con un alcoholato de metal alcalino derivado de un alcohol de la fórmula IV o con un alcohol de la fórmula IV junto con una cantidad catalítica de un alcoholato de metal alcalino. La reacción se lleva a cabo de preferencia, en un disolvente inerte tal como tetrahidrofurano o dimetoxietano a la temperatura del ambiente.

25

30

Cuando en calidad de material de partida se

utiliza el anhídrido de ácido ciclopropan-carboxílico en la modalidad (b) del procedimiento, los ésteres de ácido ciclopropan-carboxílico de la fórmula I pueden prepararse haciendo reaccionar dicho anhídrido de ácido con un alcohol de la fórmula IV a la temperatura del ambiente o, de preferencia, a una temperatura elevada, y en presencia de un disolvente tal como tolueno o xileno. Cuando se utiliza un haluro o éster de ácido sulfónico de un alcohol de la fórmula IV, el ácido ciclopropan-carboxílico se utiliza, por lo general, en forma de una sal de metal alcalino, la sal de plata o una sal formada con una amina terciaria. La sal puede prepararse in situ adicionando la base correspondiente al ácido ciclopropan-carboxílico. En este caso se utiliza, de preferencia, un disolvente tal como benceno, acetona, metil-etil-cetona o dimetilformamida y la reacción se lleva a cabo, de preferencia, mientras se calienta la mezcla reaccional hasta el punto de ebullición o por debajo del punto de ebullición del disolvente utilizado. Los haluros preferidos de los alcoholes de la fórmula IV son los cloruros y bromuros.

La reacción de un éster de la fórmula V con un alcohol de la fórmula VI, de conformidad con la modalidad (c) del presente procedimiento se lleva a cabo bajo las mismas condiciones que se han descrito anteriormente en conexión con la modalidad (a) del procedimiento.

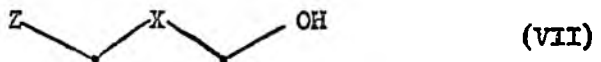
Se apreciará que la fórmula I anterior incluye también isómeros geométricos, puesto que, por ejemplo, el anillo 1,4-ciclohexilénico se produce en dos configuraciones geométricas.

Los materiales de partida de éster de la fórmula II se preparan a partir de los dioles correspondien

tes bajo las mismas condiciones tal como se ha descrito en
conexión con la modalidad (b) del procedimiento.

5 Los materiales de partida alcohólicos de
la fórmula IV se preparan bajo las mismas condiciones que
se han descrito anteriormente en conexión con la modalidad
(a) del procedimiento.

10 Los materiales de partida de éster de la
fórmula V pueden prepararse, por ejemplo, haciendo reaccio-
nar un alcohol de la fórmula general



15 en donde X y Z tienen el significado antes indicado, con áci-
do ciclopropan-carboxílico o un derivado reactivo respectivo
bajo las mismas condiciones descritas anteriormente en co-
nexión con la modalidad (b) del procedimiento.

Además los materiales de partida de éster
de la fórmula general

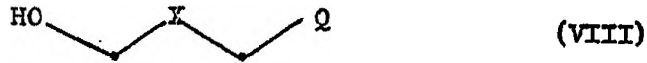


en donde

X tiene el significado antes indicado y

25 Z' representa un grupo de mesiloxilo o tosiloxilo,
pueden prepararse haciendo reaccionar un éster de la fórmu-
la II con cloruro de metansulfonilo o cloruro de p-toluensul-
fonilo en presencia de un aceptor de ácido.

30 Los materiales de partida de éster de la
fórmula III pueden prepararse también, por ejemplo, haciendo
reaccionar una halohidrina de la fórmula general



en donde

X tiene el significado antes indicado y

5 Q representa un átomo de cloro o de bromo,
con ácido ciclopropan-carboxílico en la forma previamente -
descrita, entre otras, en conexión con la modalidad (b) del
procedimiento.

10 El presente invento se refiere también a com-
posiciones pesticidas que contienen como ingrediente activo
esencial o ingredientes activos esenciales uno o mas ésteres
de ácido ciclopropan-carboxílico de la fórmula I en asocia-
ción con un material de vehículo compatible.
Las composiciones pesticidas contienen, convenientemente, -
15 por lo menos uno de los materiales siguientes: sustancias
de vehículo, agentes humectantes, diluyentes y disolventes
inertes.

Además, el presente invento se refiere a un
20 método para que un locus sujeto o sometido a ataque por pes-
tes quede exento de este ataque, cuyo método comprende apli-
car a dicho locus una composición pesticida tal como se ha
definido anteriormente. El locus puede ser, por ejemplo, -
plantas, animales, terreno, objetos y superficies.

25 Los ésteres de ácido ciclopropan-carboxílico
de la fórmula I son por consiguiente muy generalmente valio-
sos como pesticidas. Son especialmente valiosos como acari-
cidas y como insecticidas, especialmente contra ácaros, ga-
rrapatas, mosca blanca, mosca verde, orugas y escarabajos,
siendo particularmente importante la actividad ovicida. Los
30 ésteres de ácido ciclopropan-carboxílico de la fórmula I tie-
nen también actividad sistémica.

Los ésteres de ácido ciclopropan-carboxílico de la fórmula I son, entre otros, activos contra diversos ácaros y garrapatas; por ejemplo, contra arañas de la familia Tetranychidae tal como *Tetranychus urticae*, *Tetranychus canadensis*, *Tetranychus cinnabarinus*, *Tetranychus pacificus*, *Bryobia praetiosa*, *Oligonychus pratensis*, *Oligonychus ilicis*, *Panonychus citri*, *Panonychus ulmi* y especies afines. Además son activos contra miembros de la familia Tarsonemidae tal como *Steneotarsonemus pallidus*, o del sub-grupo Eriophyidae tal como *Phyllocoptruta oleivora*. Además, los ésteres de ácido ciclopropan-carboxílico de la fórmula I son especialmente activos contra la mosca blanca del sub-grupo Aleurodoidae tal como *Bemisia Tabaci*, *Bemisia citricola*, *Aleurodes proletella*, *Aleurocanthus spiniferus*, *Aleurocanthus woglumi*, *Aleurolobus marlatti*, *Aleurothrixus floccosus*, *Dialeurodes citri*, *Trialeurodes vaporariorum* y especies afines.

La actividad acaricida de los ésteres de ácido ciclopropan-carboxílico de la fórmula I representa un aspecto preferido del presente invento. Así pues, por ejemplo el éster 10-(2-propiniloxi)decaílico del ácido ciclopropan-carboxílico tiene una actividad del 100% en una concentración de 10^{-7} g/cm² en la prueba contra los huevos de araña. La actividad contra la mosca blanca representa otro aspecto preferido del presente invento.

Así pues, por ejemplo, el éster 12-(2-propiniloxi)dodecaílico del ácido ciclopropan-carboxílico en una concentración del 0,03% tiene una actividad del 100% contra huevos de mosca blanca y una actividad del 99% contra larvas de mosca blanca.

Los ésteres de ácido ciclopropan-carboxílico de la fórmula I son, en general, insolubles en agua y pueden adoptar una forma lista para el uso según cualquier método

que se utilice habitualmente para la formulación de compuestos acuo-insolubles.

5 Si se desea, los ésteres de ácido ciclopropan-carboxílico de la fórmula I, pueden disolverse en un disolvente inmiscible en agua tal como, por ejemplo, un hidrocarburo de elevado punto de ebullición, que contenga, convenientemente, emulsificantes disueltos, de modo que actúe como un aceite auto-emulsificable con la adición a agua.

10 Los ésteres de ácido ciclopropan-carboxílico de la fórmula I pueden mezclarse también con un agente humectante, con o sin un diluyente inerte, para formar un polvo humectable que sea soluble o dispersable en agua, o pueden mezclarse con diluyentes inertes para formar un producto sólido o pulverulento.

15 Los diluyentes inertes con los que pueden elaborarse los ésteres de ácido ciclopropan-carboxílico de la fórmula I son medios inertes sólidos, incluyendo materiales sólidos pulverulentos o finamente divididos tal como, por ejemplo, arcillas, arenas, talco, mica, fertilizantes y similares. La composición resultante puede estar presente
20 en forma de polvos o como materiales con un tamaño de partícula mayor.

25 Los agentes humectantes antes referidos pueden ser compuestos aniónicos tal como, por ejemplo, jabones, ésteres de sulfato grasos, tal como sulfato dodecil-sódico, sulfato octadecil-sódico y sulfato cetil-sódico, sulfonatos graso-aromáticos, tal como sulfonatos de alquilbenceno o sulfonatos de butilnaftaleno, sulfonatos grasos complejos tal como el producto de condensación de amida de ácido oleico y N-metiltaurina o el sulfonato sódico de succinato
30 diocílico.

Los agentes humectantes pueden ser también agentes humectantes no-iónicos tal como, por ejemplo - productos de condensación de ácidos grasos, alcoholes grasos o fenoles graso-substituidos con óxido de etileno, o
5 ésteres de ácido graso y éteres de azúcares o alcoholes polivivantes o los productos que se obtienen de éstos mediante condensación con óxido de etileno, o los productos que se conocen como copolímeros de bloque de óxido de etileno y óxi
do de propileno.

10 Los agentes humectantes pueden ser también agentes catiónicos tal como, por ejemplo, bromuro de cetiltrimetilamonio y similares.

Las composiciones pesticidas proporcionadas por el presente invento pueden estar también presentes
15 en forma de un aerosol, utilizándose convenientemente en adición al gas propulsor, que es, apropiadamente un alcano poli halogenado tal como diclorodifluorometano, un co-disolvente y un agente humectante.

Las composiciones pesticidas proporcionadas por el presente invento pueden contener, además de uno
20 o mas de los ésteres de ácido ciclopropan-carboxílico de la fórmula I, sinérgicos y otros insecticidas activos, reguladores del crecimiento de los insectos, bactericidas y fungicidas.

25 En sus diversos campos de aplicación, los ésteres de ácido ciclopropan-carboxílico de la fórmula I pueden utilizarse en distintas relaciones. Así pues, por ejemplo, para el tratamiento de plantas para el control de pes
tes, los presentes ésteres de ácido ciclopropan-carboxílico
30 se utilizan, convenientemente, en una cantidad de alrededor de 100-2000 g/ha y para el tratamiento de animales para el

control de ectoparásitos, el animal se sumerge convenientemente en una solución conteniendo 100-1000 ppm de un éster de ácido ciclopropan-carboxílico de la fórmula I o se rocía con una solución de esta índole.

5 Los presentes ésteres de ácido ciclopropan-carboxílico tienen una toxicidad aguda por encima de 1000 mg/kg. Son por tanto solo muy ligeramente tóxicos para los vertebrados.

Los ejemplos que siguen ilustran el procedimiento proporcionado por el presente invento.

EJEMPLO 1

Se lavan dos veces con hexano 39,3 g de una suspensión de hidruro sódico al 55% en aceite para separar el aceite y se cubre con 100 cc de tetrahidrofurano absoluto. Mientras se agita se instila, a la temperatura del ambiente, una solución de 209 g de 1,10-decandiol en 600 cc de tetrahidrofurano absoluto y 360 cc de dimetilformamida absoluta. A continuación se adicionan 85 cc de triamida de ácido hexametilfosfórico y se agita la mezcla a 75°C durante 18 horas. Luego se adicionan 110 g de bromuro propargílico y se agita la mezcla a 75°C durante 6 horas. Se filtra la mezcla enfriada, se lava el residuo con éter y se concentra el filtrado y las lavazas en un evaporador giratorio. Se vierte la mezcla concentrada sobre agua helada, se extrae exhaustivamente con éter y se lava el extracto con agua y solución saturada de cloruro sódico, se seca sobre sulfato sódico y se evapora. Mediante cromatografía sobre gel de sílice con hexano/acetato de etilo (60:40) se obtiene 10-(2-propiniloxi)-1-decanol; $n_D^{24} = 1,4590$.

30 De modo análogo, a partir de 1,12-decandiol se obtiene 12-(2-propiniloxi)-1-dodecanol; punto de ebu

ebullición 114^o-115^oC / 0,002 Torr; punto de fusión 35^o-35,5^oC.

EJEMPLO 2

Se disuelven 91 g de 10-(2-propiniloxi)-1-decanol en 500 cc de éter y se trata con 37 g de piridina.

5 Mientras se enfría con hielo y se agita, se instilan 49,5 g de cloruro de ácido ciclopropan-carboxílico y 50 cc de éter. A continuación se agita la mezcla a la temperatura del ambiente durante 3 horas. Se vierte la mezcla sobre agua helada, se extrae exhaustivamente con éter y se lava el extracto con
10 ácido clorhídrico 2-N, agua, solución de bicarbonato potásico al 10%, solución de cloruro sódico semi-saturada y saturada, se seca sobre sulfato sódico y se evapora. Mediante cromatografía sobre gel de sílice con hexano/acetato de etilo (95:5) se obtiene éster 10-(2-propiniloxi)decílico de ácido
15 ciclopropan-carboxílico puro; $n_D^{25} = 1,4616$.

De modo análogo, a partir de 12-(2-propiniloxi)-1-dodecanol se obtiene éster 12-(2-propiniloxi)dodecílico de ácido ciclopropan-carboxílico; punto de ebullición (tubo de bulbo) 150^oC/0,035 Torr; $n_D^{22} = 1,4627$.

20 EJEMPLO 3

De modo análogo al descrito en el ejemplo 1, a partir de 1,4-bis(hidroximetil)-ciclohexano se obtiene 4-
25 -[(2-propiniloxi)metil]-1-ciclohexanmetanol [punto de ebullición (tubo de bulbo) 145^oC/0,03 Torr] y de éste se obtiene, por reacción con cloruro de ácido ciclopropan-carboxílico de modo análogo al descrito en el ejemplo 2, éster [4-[(2-propiniloxi)metil]ciclohexil]metílico de ácido ciclopropan-carboxílico de punto de ebullición (tubo de bulbo) 150^oC/0,02 Torr.

EJEMPLO 4

30 De modo análogo al descrito en el ejemplo 1, a partir de alcohol 4-(hidroximetil)-bencílico y bromuro de propargilo se obtiene alcohol 4-[(2-propiniloxi)metil]-ben-

cflico. Este alcohol se hace reaccionar de modo análogo al descrito en el ejemplo 2 con cloruro de ácido ciclopropan-carboxílico para obtener éster p-[(2-propiniloxi)-metil]benzofílico de ácido ciclopropan-carboxílico.

5 EJEMPLO 5.

Se lava con hexano 3,7 g de una suspensión de hidruro sódico al 55% en aceite para separar el aceite y se cubre con 100 cc de dimetilformamida. Mientras se agita se instilan lentamente 4,71 g de alcohol propargílico disuelto en 100 cc de dimetilformamida. Se eleva la temperatura hasta 40°C y se deja que prosiga la reacción durante 4 horas. Se enfría la mezcla con un baño de hielo y se trata a gotas con una solución de 22,35 g de éster 11-bromoundecílico de ácido ciclopropan-carboxílico en 70 cc de dimetilformamida. Después de agitarse a la temperatura del ambiente durante 2 horas se vierte la mezcla sobre 500 cc de agua helada, se extrae con éter y se lava el extracto etéreo con solución de cloruro sódico semi-saturada y saturada, se seca sobre sulfato sódico y se evapora. Mediante cromatografía sobre gel de sílice se obtiene éster 11-(2-propiniloxi)undecílico de ácido ciclopropan-carboxílico puro; $n_D^{20} = 1,4632$.

El éster 11-bromoundecílico de ácido ciclopropan-carboxílico utilizado como material de partida se prepara a partir de 11-bromoundecanol y cloruro de ácido ciclopropan-carboxílico de modo análogo al descrito en el ejemplo 2.

25 EJEMPLO 6

De modo análogo al descrito en el ejemplo 2, a partir de 12-bromododecan-1-ol y cloruro de ácido ciclopropan-carboxílico se obtiene éster 12-bromododecílico de ácido ciclopropan-carboxílico, de punto de fusión 29°-31°C.

EJEMPLO 7

De modo análogo al descrito en el ejemplo 5, a partir de 2-butin-1-ol y éster 12-bromododecílico de ácido ciclopropan-carboxílico se obtiene éster 12-(2-butiniloxi) dodecílico de ácido ciclopropan-carboxílico de punto de fusión 38^o-40^oC.

Los ésteres de ácido ciclopropan-carboxílico de la fórmula I pueden formularse para los experimentos biológicos de conformidad con el ejemplo A que sigue:

10

EJEMPLO A

| | <u>g/l</u> |
|---|------------|
| Ester de ácido ciclopropan-carboxílico de la fórmula I | 500,0 |
| Mezcla de aceite de ricino y productos de condensación de etilenoxilo con alrededor de 25 mol de oxido de etileno en la relación de 3:1 | 100,0 |
| Aceite de soja epoxidado con un contenido de oxígeno oxirano del 6% | 25,0 |
| Hidroxitolueno butilado | 10,0 |
| Disolvente constituido por una mezcla de mono-, di- y tri(alquilo inferior)-bencenos hasta | 1000 cc |

20

Los experimentos biológicos que siguen demuestran la eficacia de los ésteres de ácido ciclopropan-carboxílico proporcionados por el presente invento:

25

Experimento 1

Se infectan roeles de hojas de judias (3,8 cm²) con 20-30 arañas en fase móvil. A continuación los roeles se rocian con una solución acetónica que contiene el compuesto que ha de probarse en concentraciones conocidas. se incuban los roeles tratados a 25^oC y con una humedad atmosférica relativa del 60%.

30

Los roeles no tratados y los roeles tratados con acetona se utilizan como testigos. Al cabo de 6 días se ofrecen los resultados en porcentaje de reducción de las fases móviles en comparación con los testigos. Los resultados se recogen en la Tabla siguiente.

5

TABLA

| | Ester de ácido ciclopropan-carboxílico | concentración 10^{-X} g/cm ² | % de reducción de las fases móviles |
|----|--|---|-------------------------------------|
| 10 | Ester 10-(2-propiniloxi)-decílico de ácido ciclopropan-carboxílico | 5 | 100 |
| | Ester 12-(2-propiniloxi)dodecílico de ácido ciclopropan-carboxílico | 5 | 100 |
| 15 | Ester [4-[(2-propiniloxi)metil]-ciclohexil]metílico de ácido ciclopropan-carboxílico | 5 | 100 |
| 20 | Ester [(2-propiniloxi)metil]bencílico de ácido ciclopropan-carboxílico | 5 | 97 |

Experimento 2

En un experimento de campo contra *Tetranychus urticae*, se trataron vides (Gamay y Chasselas) con éster 12-(2-propiniloxi)dodecílico de ácido ciclopropan-carboxílico.

25

El éster se utilizó en forma de un concentrado emulsificable formulado de conformidad con el ejemplo A, siendo la concentración del éster de 0,075% y la cantidad rociada fue de 2500 litros por hectárea. El experimento abarcó 3 parcelas por variante, midiendo cada parcela 13 m².

30

Para la evaluación se contó el número de fases de araña móvil en cada una de 10 hojas de vid por parcela y se calculó la reducción porcentual en comparación con los testigos sin tratar. Los resultados se recogen en la Tabla siguiente.

5

TABLA

| | % | % de reducción (dias después del tratamiento) | |
|--|-----------------------|---|-----|
| | | 11 | 42 |
| 10 Dicofol SM | 0,05 ^{RECOM} | 62 | 84 |
| Ester 12-(2-propiniloxi)-dodecílico de ácido ciclopropan-carboxílico | 0,075 | 97 | 100 |

15

SM = 2,2,2-tricloro-1,1-bis(4-clorofenil)etanol.

^{RECOM} = Concentración recomendada para el empleo.

Experimento 3

20

En un campo de experimento contra *Phyllocoptruta oleivora* en Florida, Usa, se trataron naranjos con éster 10-(2-propiniloxi)deílico de ácido ciclopropan-carboxílico. El éster se utilizó en forma de un concentrado emulsificable formulado de conformidad con el ejemplo A.

25

El éster se utilizó en una concentración del 0,025% y el tratamiento se llevó a cabo hasta que el licor rociado empezó a gotear de los árboles. El experimento abarcó 2 parcelas por variante cada una con un naranjero. Para la evaluación se contó el número de ácaros en cada una de 10 hojas por parcela y se calculó el porcentaje de reducción en comparación con los testigos sin tratar.

Los resultados se recogen en la Tabla siguiente.

TABLA

| | % | % de reducción (días después del tratamiento) | | |
|--|---------------------|---|----|----|
| | | 7 | 14 | 21 |
| 5 Clorobencilato ³⁶ | 0,03 ³³⁶ | 89 | 75 | 3 |
| 10 Ester 10-(2-propiniloxi) decílico de ácido ciclopropan-carboxílico | 0,025 | 97 | 94 | 91 |

³⁶ = Ester etílico de ácido 4,4'-diclorobencílico

³³⁶ = Concentración recomendada para el empleo.

- . -

15

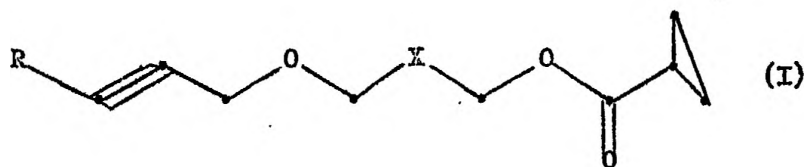
REIVINDICACIONES

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

20

1.- Un procedimiento para la preparación de ésteres de ácido ciclopropan-carboxílico, de la fórmula general

25



en donde

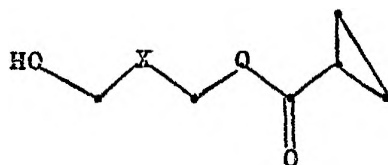
30

X representa un grupo alquilénico conteniendo de 6 a 10 átomos de carbono o un grupo 1,4-ciclohexilénico o 1,4-fenilénico y

R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquili

co conteniendo de 1 a 3 átomos de carbono, caracte-
rizado porque comprende hacer reaccionar un éster de la
formula general

5

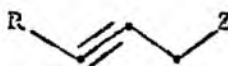


(II)

en donde

10

X tiene el significado expuesto anteriormente para
la fórmula I
con un compuesto de la fórmula general



(IV)

15

en donde

R tiene el significado expuesto anteriormente para
la fórmula I

20

Z representa un átomo de cloro, bromo o yodo o un
grupo de mesiloxilo o tosilo, en presencia de un agente formador de alcoholato.

25

2.- Un procedimiento, de conformidad con
la reivindicación 1, caracterizado porque se hace reaccio-
nar un éster de la fórmula II con un compuesto de la fórmu-
la III o se hace reaccionar un alcohol de la fórmula IV con
ácido ciclopropan-carboxílico o un derivado reactivo respec-
tivo.

30

3.- Un procedimiento para la preparación
de ésteres de ácido ciclopropan-carboxílico.

Según se describe y reivindica en la pre-
sente memoria descriptiva que consta de 21 hojas foliadas

y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 31 Marzo 1978

p.a.

JAIME ISERN

p. p.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'JAIME ISERN', is written over a horizontal line. The signature is somewhat stylized and partially obscured by the line.

mc.

Firmado: JESUS PICAZO