



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

ES (11) (21) (22) A 1
NUMERO **470531**
FECHA DE PRESENTACION
6-6-78

(RAN 6101/81) 5 DIC. 1978

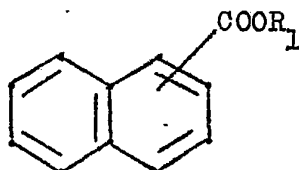
PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
6995/77	7 Junio 1.977	Suiza
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO7C/A01N	
(64) TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES DE ACIDO NAFTALENCARBOXILICO"		
(71) SOLICITANTE (S)		
F. HOFFMANN-LA ROCHE & CIE., S.A.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
BASILEA (Suiza)		
(72) INVENTOR (ES)		
Milos Suchy		
(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 naftalencarboxílico. Más particularmente el invento se refiere a ésteres de ácido naftalencarboxílico, a un procedimiento para su preparación, a las composiciones 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.

Los ésteres de ácido naftalencarboxílico proporcionados por el presente invento tienen la fórmula general siguiente:



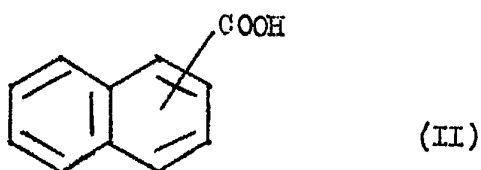
(I)

en donde

R₁ representa un grupo de alquilo inferior conteniendo 7 átomos de carbono a lo sumo.

Los ésteres de ácido naftalencarboxílico de la fórmula I son útiles como pesticidas y son especialmente apropiados para el control de insectos.

De conformidad con el procedimiento proporcionado por el presente invento, los ésteres de ácido naftalencarboxílico de la fórmula I anterior se preparan haciendo reaccionar un ácido de la fórmula



5. o un derivado reactivo respectivo, con un alcohol de la fórmula general



en donde

R_1 tiene el significado antes indicado,

10. o con un derivado reactivo respectivo, de ser necesario en presencia de una base.

Tal como se utiliza en esta descripción el término "alquínilo inferior" incluye grupos alquínílicos tanto lineales como ramificados que contienen 7 átomos de carbono a lo sumo, tal como los grupos de propargilo, butinilo, isobutinilo, pentinilo y similares.

15. Los ésteres de ácido naftalencarboxílico preferidos de la fórmula I son aquellos en donde R_1 representa un grupo de alquínilo que contiene 4 átomos de carbono a lo sumo. Los ésteres de ácido naftalencarboxílico especialmente preferidos de la fórmula I son aquellos en donde R_1 representa el grupo de propargilo. Un éster de ácido naftalencarboxílico especialmente preferido de la fórmula I es 2-propinil-1-naftoato.

20. De conformidad con el procedimiento proporcionado por el presente invento se hace reaccionar un ácido de la fórmula II o un derivado reactivo respectivo con un alcohol de la fórmula III o con un derivado reactivo respectivo.

El derivado reactivo de un ácido de la fórmula II 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 formada con una amina terciaria. Los haluros o ésteres de ácido sulfónico son ejemplos de derivados reactivos de alcoholes de la fórmula III.

La reacción de un ácido de la fórmula II con un alcohol de la fórmula III se lleva a cabo, de preferencia, en un disolvente inerte apropiado, a la temperatura del ambiente o a una temperatura elevada y bajo condiciones apropiadas para la separación de agua, por ejemplo en presencia de dicitclohexilcarbodiimida o separando mediante destilación azeotrópica el agua formada a partir de la mezcla reaccional catalizada. Cuando se utiliza un haluro de ácido como el derivado reactivo de un ácido de la fórmula II, la reacción con un alcohol de la fórmula III 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). También puede utilizarse en calidad de agente aceptor de ácido hidróxidos alcalinometálicos o hidróxidos metálicos alcalinotérreos. Un agente aceptor de ácido preferido es, por ejemplo, hidróxido sódico. Los ésteres de ácido napolencarboxílico correspondientes de la fórmula I se obtienen con elevado rendimiento. Los cloruros de ácido son los haluros de ácido preferidos. La reacción se lleva a cabo, de preferencia, en presencia de un disolvente inerte, tal como benceno, tolueno o éter de petróleo.

- Cuando se utiliza en calidad del derivado reactivo de un ácido de la fórmula II un éster formado con un alcohol de bajo punto de ebullición (por ejemplo metanol o etanol) puede obtenerse, con elevado rendimiento,
5. el éster alquílico correspondiente de la fórmula I calentando el material de partida estérico con un alcohol de la fórmula III en presencia de una base, de preferencia con un alcoholato de metal alcalino correspondiente al alcohol de bajo punto de ebullición del éster utilizado,
10. o en presencia de hidruro sódico en un disolvente inerte (por ejemplo tolueno), y separando mediante destilación fraccionada el alcohol de bajo punto de ebullición liberado durante la reacción.

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

- Cuando se utiliza un anhídrido de ácido en calidad del derivado reactivo de un ácido de la fórmula II
25. los ésteres alquílicos de la fórmula I pueden prepararse haciendo reaccionar el anhídrido de ácido con un alcohol de la fórmula III 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 de éster de ácido sulfónico de un alcohol de la fórmula II, se utiliza generalmente un ácido de la fórmula III en forma de una sal de metal alcalino, la sal de plata o una sal formada con una amina terciaria. Estas sales pueden prepararse in situ adicionando la base correspondiente a un ácido de la fórmula II. En este caso se utiliza, de preferencia, un disolvente tal como benceno, acetona 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 III son los cloruros y bromuros.

Se apreciará que la fórmula I anterior abarca no solo racematos sino también los isómeros ópticos debido a que uno o dos átomos de carbono asimétricos pueden estar presentes en el componente alcohólico del éster.

El presente invento se refiere también a composiciones pesticidas que contienen en calidad de ingrediente activo esencial o ingredientes activos esenciales uno o más de los ésteres de ácido naftalencarboxílico de la fórmula I en asociación con un material de vehículo compatible. Las composiciones pesticidas contienen, convenientemente, por lo menos uno de los materiales siguientes: sustancias de vehículo, agentes humectantes, diluyentes inertes y disolventes.

Además el presente invento se refiere a un método para que un lugar sujeto o sometido a ataque por pestes quede exento de dicho ataque, cuyo método comprende aplicar a dicho lugar una composición pesticida tal

como se ha definido anteriormente. El lugar puede ser, por ejemplo, plantas, animales, terreno, objetos y superficies.

- Los ésteres de ácido naftalencarboxílico de la fórmula I son, por consiguiente, muy valiosos como pes-
5. tícidas. Son especialmente valiosos como insecticidas, especialmente contra moscas, larvas, orugas, escarabajos y áfidos. Resultan efectivos como insecticidas directos y acaricidas y algunos tienen también una actividad sis-
10. témica. La actividad de los presentes ésteres de ácido naftalencarboxílico en fase vaporosa es un aspecto preferido del presente invento, especialmente en el caso de la actividad ovicida. Los ésteres de ácido natalencarboxílico de la fórmula I son también valiosos para el
15. control de pestes en animales. Así pues, por ejemplo, el 2-propinil-1-naftoato muestra una actividad del 100% en una concentración de 10^{-6} g/cm² en la prueba contra *Spodoptera littoralis* en las etapas larvales.

- Los ésteres de ácido naftalencarboxílico de la fórmula I son también apropiados como sinergistas para
20. carbamatos y otros insecticidas convencionales tal como, por ejemplo, ésteres de ácido organofosforosos, hidrocarburos clorados y piretroides. Los insecticidas especialmente preferidos son 1-naftilmetilcarbamato, 2,3-(isopropilidendioxi)fenilmetil[(triclorometil)tio]-carbamato,
25. O,O-dimetil-S-(N-metil-carbamoil-metil)-ditiofosfonato, hexaclorociclohexano (gamma-isómeros), éster de 2-alil-4-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona del ácido 2,2-dimetil-3-(2-metil-propenil)ciclopropancarboxílico y és-

ter m-fenoxibencílico de ácido 2,2-dimetil-3-diclorovinil-ciclopropanocarboxílico.

5. Los ésteres de ácido naftalencarboxílico de la fórmula I son, en general, insolubles en agua y pueden adoptar forma lista para el uso siguiendo cualquier método que se utilice habitualmente para la formulación de compuestos acuoinsolubles.

10. Si se desea, los ésteres de ácido naftalencarboxílico 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 disueltos, convenientemente, emulgentes, de modo que actúe como un aceite autoemulgente con la adición a agua.

15. Los ésteres de ácido naftalencarboxílico de la fórmula I pueden mezclarse también con un agente humectante, con o sin 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.

20. Los diluyentes inertes con los que pueden elaborarse los ésteres de ácido naftalencarboxílicos de la fórmula I son medios inertes sólidos, incluyendo materiales pulverulentos o sólidos finamente divididos, tal como, por ejemplo, arcillas, arenas, talco, mica, fertilizantes y similares. Las composiciones resultantes pueden estar presentes en forma de polvo o como materiales
25. con un tamaño de partícula mayor.

Los agentes humectantes antes referidos pueden ser compuestos aniónicos tal como, por ejemplo, jabones,

ésteres de sulfato graso tal como sulfato sódico dodecílico, sulfato sódico octadecílico y sulfato sódico cetílico sulfonatos graso-aromáticos tal como alquilbencen-sulfonatos o butilnaftalen-sulfonatos, sulfonatos grasos complejos tal como el producto de condensación amídico de ácido oleico y N-metiltaurina o el sulfonato sódico de dioctilsuccinato.

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-sustituídos con óxido de etileno, o ésteres de ácido graso y éteres de azúcares o alcoholes polivalentes 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 óxido de propileno.

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

Las composiciones pesticidas pueden estar presentes también en forma de un aerosol, utilizándose convenientemente en adición al gas propulsor, que es, apropiadamente, un alcano polihalogenado tal como diclorodifluorometano, un co-disolvente y un agente humectante.

Las composiciones pesticidas proporcionadas por el presente invento pueden contener, además de uno o mas de los ésteres de ácido naftalencarboxílico de la fórmula I, sinergistas y otros insecticidas bactericidas y fungicidas activos.

En sus diversos campos de aplicación, los ésteres de ácido naftalencarboxílico de la fórmula I pueden utilizarse en cantidades distintas, Así pues, por ejemplo, para el tratamiento de plantas para el control de

5. pestes, Los ésteres de ácido naftalencarboxílico de la fórmula I que nos ocupan se utilizan, convenientemente, en una cantidad de alrededor de 10-1000 g/ha y para el tratamiento de animales para el control de ectoparásitos, el animal se sumerge, convenientemente, en una solución
10. conteniendo 10-500 ppm de éster de ácido naftalencarboxílico o se rocían con una solución de este tipo.

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

EJEMPLO 1.

15. Se calienta hasta 70°C durante 30 minutos 4 g de ácido 2-naftoico con 10 cc de cloruro de tionilo. Se evapora la solución amarillo clara a 50°C bajo un vacío de chorro de agua. Después de la adición de 3 cc de alcohol propargílico en 5 cc de piridina se calienta la mezcla hasta 70°C durante 15 minutos. Después de evaporación
20. en un vacío de chorro de agua se cristaliza el residuo en metanol. Se obtiene 2-propinil-2-naftoato de punto de fusión 68°-70°C.

De modo análogo.

25. a partir de ácido 1-naftoico y alcohol propargílico se obtiene 2-propinil-1-naftoato; $n_D^{20} = 1,6123$;
a partir de ácido 2-naftoico y alcohol 2-pentinílico se obtiene 2-pentinil-2-naftoato; $n_D^{20} = 1,5945$;
a partir de ácido 1-naftoico y alcohol 2-pentinílico se

- obtiene 2-pentínil-1-naftoato; $n_D^{20} = 1,5923$;
a partir de ácido 2-naftoico y alcohol 3-butínílico se
obtiene 3-butínil-2-naftoato de punto de fusión $53^{\circ}-54^{\circ}\text{C}$;
a partir de ácido 1-naftoico y alcohol 3-butínílico se
5. obtiene 3-butínil-1-naftoato; $n_D^{20} = 1,5957$;
a partir de ácido 2-naftoico y etiletínil-carbinol se
obtiene 1-etil-2-propínil-2-naftoato de punto de fusión
 $69^{\circ}-70^{\circ}\text{C}$;
a partir de ácido 1-naftoico y etiletínil-carbinol se
10. obtiene 1-etil-2-propínil-1-naftoato; $n_D^{20} = 1,5720$;
a partir de ácido 2-naftoico y 5-metil-1-hexin-4-ol se
obtiene 4-(5-metil-1-pentínil)-2-naftoato; $n_D^{20} = 1,5510$;
a partir de ácido 1-naftoico y 5-metil-1-hexin-4-ol se
obtiene 4-(5-metil-1-pentínil)-1-gactoato; $n_D^{20} = 1,5610$;
15. a partir de ácido 2-naftoico y 3-metil-1-butin-3-ol se
obtiene 1,1-dimetil-2-propínil-2-naftoato de punto de
fusión $60^{\circ}-61^{\circ}\text{C}$; y
a partir de ácido 1-naftoico y 3-metil-1-butin-3-ol se
obtiene 1,1-dimetil-2-propínil-1-naftoato; $n_D^{20} = 1,5765$.

20. EJEMPLO 2.

- Se adicionan lentamente 3,1 cc de hidróxido
sódico al 35% a una suspensión, enfriada a -10°C de 5,3 g
de 1-butin-3-ol y 5 g de cloruro de 1-naftoilo y se agi-
ta la mezcla a la temperatura del ambiente hasta neutra-
25. lidad. Luego se adiciona la mezcla a hielo-agua y se ex-
trae con éter. Se lava la solución etérea con hidróxido
sódico al 10% y agua, se seca y se separa por destila-
ción el éter. El residuo se cristaliza en metanol. Se
obtiene 1-metil-2-propínil-1-naftoato de punto de fusión

66°-68°C.

De modo análogo, a partir de 1-butin-3-ol y cloruro de 2-naftoilo se obtiene 1-metil-2-propinil-2-naftoato.

5. Los experimentos biológicos que siguen demuestran la eficacia de los ésteres de ácido naftalencarboxílico proporcionados por el presente invento:

Experimento 1

Prueba ovicida de leptonotarsa decemlineata

10. Se disponen roeles de hoja de patatera comportando un depósito de huevos de unos 30 huevos en pequeños platos de plástico sobre una base húmeda. Se tratan tópicamente los huevos con 10^{-3} de una solución acetónica de la sustancia de prueba (10^{-x} g/cm² de depósito de
15. huevos) y se incuba a 25°C y una humedad relativa del 60% hasta que salen las larvas. Las larvas recién salidas se alimentan con hojas de patatera y se observan durante 2 días. El resultado se expresa como la reducción porcentual de la F₁-generación (larvas que viven todavía al cabo de
20. 2 días). Los resultados para los ésteres de ácido naftalencarboxílico representativos se resumen en la Tabla I:

Tabla 1

Ester de ácido naftalencarboxílico	Concentración 10^{-x} g/cm ² de depósito de huevos	Reducción F ₁ -generación en %
2-propinil-2-naftoato	5	100
2-propinil-1-naftoato	5	100

25.

Experimento 2

Fase gaseosa ovicida de Leptinotarsa

- Se rocía la superficie inferior de la tapa de una taza Petri con un licor de pulverización acuoso de 2-propinil-2-naftoato de modo que se obtenga una cubrición de 10^{-X} g de i.a. (i.a. = ingrediente activo). Se dispone ahora en el cuerpo de la taza un depósito de 15-30 huevos del escarabajo de la patata y se cubre con la tapa tratada de modo que los huevos no entren en contacto con el recubrimiento. Al cabo de 7 días a partir del tratamiento se determina la velocidad de incubación de los huevos junto con el número de larvas supervivientes o larvas muertas. Los resultados se resumen en la Tabla II:

Tabla II

15.

Dosificación 10^{-X} g i.a./cm ²	Porcentaje de reducción	
	de la velocidad de incubación	de las larvas supervivientes
5,7	100	100
6,2	100	100
6,7	1	1

20.

Experimento 3

Fase gaseosa ovicida de Epilachna

- La organización experimental es tal como se ha descrito en el experimento 2, pero en calidad de objeto de prueba se utiliza escarabajo de pepino, *Epilachna chrysomelina*. Los resultados se resumen en la Tabla III:

25.

Tabla III

Dosificación 10^{-X} g. i.a./cm ²	Reducción porcentual	
	de la velocidad de incubación	de las larvas supervivientes
5,7	100	100
6,2	100	100
6,7	4	4

5.

10.

Experimento 4

Fase gaseosa de Ostrinia nubilalis

La organización experimental es tal como se ha descrito en el experimento 2, pero en calidad de objeto de prueba se utiliza el tronchamaíz, Ostrinia nubilalis.

15.

Los resultados se resumen en la Tabla IV:

Tabla IV

Dosificación 10^{-X} g i.a./cm ²	Reducción porcentual de la velocidad de incubación
5,7	100
6,2	100
6,7	0

20.

25.

El ejemplo que sigue ilustra una composición pesticida típica proporcionada por el presente invento:

Ejemplo A

Para preparar un concentrado emulgente se mezclan entre sí los ingredientes siguientes:

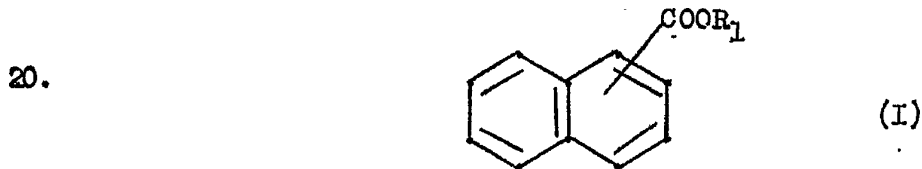
- Ester de ácido naftalencarboxílico
de la fórmula I 500 g
- Producto de condensación de un
alquilfenol y óxido de etileno;
5. dodecilsulfonato cálcico 100 g
- Aceite de soja epoxidado con un
contenido de oxirano oxígeno
del 6% aproximadamente 25 g
- hidroxitolueno butilado 10 g
10. Esta mezcla se completa hasta 1 litro con xi-
leno.

= . =

REIVINDICACIONES

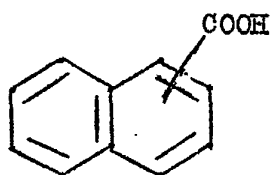
15. Descrito el objeto del presente invento se de-
claran nuevas y de propia invención las siguientes rei-
vindicações.

1. Un procedimiento para la preparación de és-
teres de ácido naftalencarboxílico de la fórmula general



en donde

- R_1 representa un grupo de alquilo inferior
conteniendo 7 átomos de carbono a lo sumo,
25. cuyo procedimiento comprende hacer reaccionar un ácido
de la fórmula general



(II)

5. o un derivado reactivo respectivo, con un alcohol de la fórmula general



en donde

R_1 tiene el significado antes indicado,

10. o con un derivado reactivo respectivo, si es necesario en presencia de una base.

2. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza un haluro de ácido en calidad del derivado reactivo de un ácido de la fórmula II.

15. 3. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 2, caracterizado porque dicho haluro de ácido es el cloruro de ácido.

20. 4. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, inclusive, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de piridina.

25. 5. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, inclusive, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de hidróxido sódico.

6. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, inclusive, caracterizado porque se hace reaccionar cloruro de ácido 1-naftoí

co con alcohol propargílico.

7. Un procedimiento para la preparación de ésteres de ácido naftalencarboxílico.

5. 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

p.a.

JAIME ISERN

p. p.

Firmador: JOSE F. NIETO