

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

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

18 ES	11 NUMERO	10 A1
31	147	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	28-3-79	027

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
P 27 30 515.3	6 de julio de 1.977	Rep. Federal Alemania.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C69/74, 121/38, 149/40; A01N9/20	471.461

64 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES INSECTICIDAS Y ACARICIDAS A BASE DE DERIVADOS SUSTITUIDOS DE FENOXIBENCIOXICARBONILO.

71 SOLICITANTE (S)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)
Dr. Rainer Fuchs., Dr. Ingeborg Hammann., Dr. Wilhelm Stendel

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar nuevos derivados sustituidos de fenoxibenciloxycarbonilo, útiles como insecticidas y acaricidas.

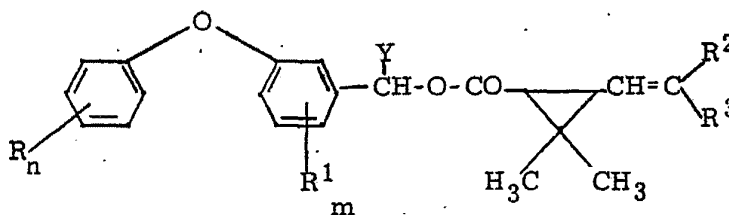
5

Ya es conocido que los acetatos o carboxilatos de fenoxibencilo, tales como por ejemplo el *L*-isopropil-(3,4-dimetoxi-fenil)-acetato de 3'-fenoxi-bencilo, el 2,2-dimetil-3-(2,2-dimetil-vinil)-ciclopropano-carboxilato de 6-cloro-piperonilo, y el 2,2-dimetil-3-indenil-ciclopropano-carboxilato de 3'-fenoxi-bencilo tienen propiedades insecticidas y acaricidas (véanse las patentes publicadas no examinadas de la Rep. Fed. de Alemania DFOS Nos. 2.335.347 y 2.605.828 y la patente estadounidense N° 2.857.309).

10

Ahora se han encontrado los nuevos derivados sustituidos de fenoxibenciloxycarbonilo de fórmula (I)

15



en la cual

R , R^1 y R^2 pueden ser iguales o diferentes y representan hidrógeno o halógeno;

20

R^3 representa fenilo o feniltio, pudiendo estar los anillos de fenilo eventualmente sustituidos una o varias veces con un mismo o distintos sustituyentes elegidos entre alquilo y halógeno;

Y representa hidrógeno o nitrilo;

n significa un número entero de 1 a 5 , y

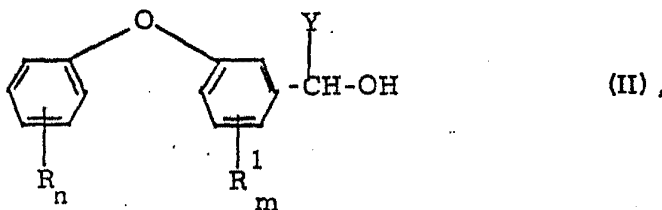
m, un número entero de 1 a 4

Estos nuevos compuestos se distinguen por sus fuertes propiedades insecticidas y acaricidas.

5 La fórmula general (I) incluye los diversos estereoisómeros posibles, los isómeros ópticos y las mezclas de estos componentes.

Además se ha encontrado que los derivados sustituidos de fenoxibenciloxycarbonilo se obtienen

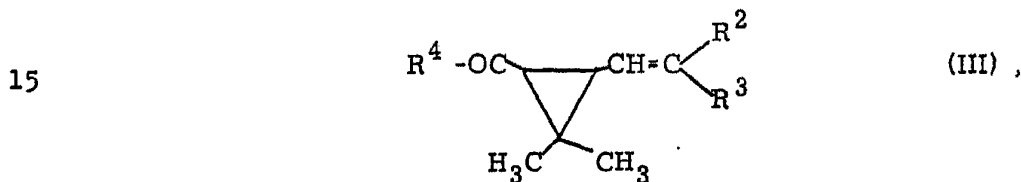
10 a) haciendo reaccionar alcoholes fenoxibencílicos de fórmula (II)



en la cual

R, R¹, Y, n y m tienen los significados arriba indicados,

con derivados del ácido ciclopropanocarboxílico de fórmula



en la cual

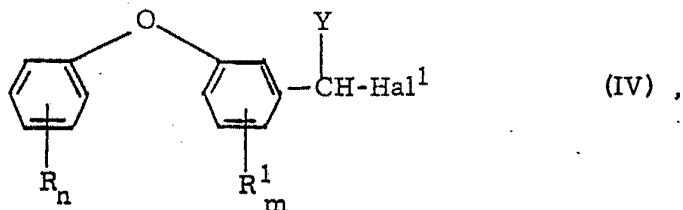
R² y R³ tienen los significados arriba indicados,

R⁴ representa halógeno o alcoxi (C₁-C₄), preferiblemente metoxi o etoxi, y

20 Hal significa halógeno, preferiblemente cloro,

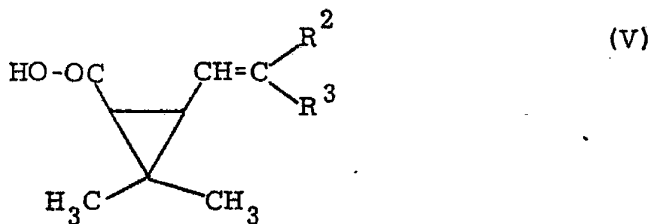
eventualmente en presencia de un aceptor de ácidos y
eventualmente en presencia de un disolvente; o

b) haciendo reaccionar halenuros de fenoxibencilo de fórmula



5 en la cual

R , R^1 , Y , n y m tienen los significados arriba indicados y
 Hal significa halógeno, preferiblemente cloro o bromo,
con derivados del ácido ciclopropanocarboxílico de fórmula



10 en la cual

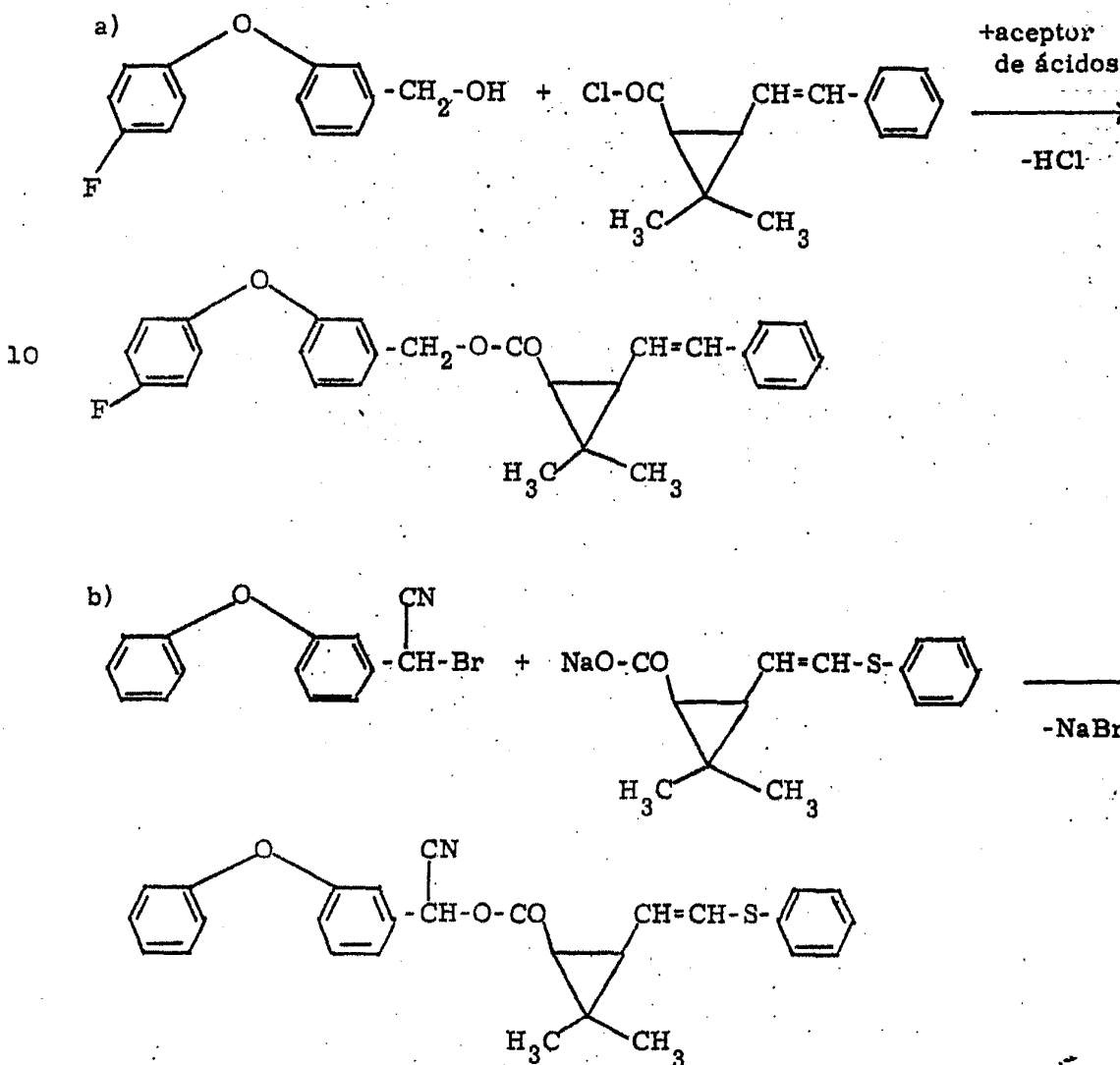
R^2 y R^3 tienen los significados arriba indicados,
eventualmente en forma de sus sales de metales alcalinos, alcalino-térreos
o de amonio, o eventualmente en presencia de un aceptor de ácidos y
eventualmente en presencia de un disolvente.

15

Los derivados de fenoxibenciloxycarbonilo
de acuerdo con el invento presentan sorprendentemente una acción insecti-
cida y acaricida mejor que los productos de constitución análoga e igual
orientación de actividad correspondientes y ya conocidos. Por consiguie-
nte los productos de acuerdo con la presente invención representan un

verdadero enriquecimiento de la técnica.

Si se emplean como materiales de partida, por ejemplo, en la variante a) del procedimiento el alcohol 3-(4-fluorfenoxi)-bencílico y el cloruro del ácido 2,2-dimetil-3-(2-fenilvinil)-ciclopropano-5-carboxílico, y en la variante b) del procedimiento, la sal sódica del ácido 2,2-dimetil-3-(2-feniltiovinil)-ciclopropanocarboxílico y el bromuro de 3-fenoxi- α -ciano-bencilo, el desarrollo de las reacciones puede representarse por los siguientes esquemas de fórmulas



Las sustancias de partida a emplear están definidas en forma general e inequívoca por las fórmulas (II) a (V).

En las mismas, sin embargo, representan preferiblemente:

- 5 R y R¹, hidrógeno o flúor;
R², hidrógeno, cloro o bromo;
R³, fenilo, feniltio, halofenilo, siendo el halógeno particularmente cloro o flúor, o alquifenilo, teniendo el resto alquilo de 1 a 6, particularmente de 1 a 4 átomos de carbono;
- 10 R⁴, cloro o metoxi;
Y, hidrógeno o nitrilo;
n, un número entero de 1 a 5, y
m, un número entero de 1 a 4.

Los alcoholes fenoxibencílicos (II) a emplear como compuestos de partida son en su mayor parte conocidos o pueden prepararse según procedimientos habituales descritos en la bibliografía (véase la patente publicada no examinada de la Rep. Fed. de Alemania DT-OS N° 2.547.534).

Pueden mencionarse como ejemplos de los mismos, en particular:

- alcohol 3-fenoxi-bencílico,
alcohol 3-(4-fluofenoxi)-bencílico,
alcohol 3-(3-fluofenoxi)-bencílico,
alcohol 3-(2-fluofenoxi)-bencílico,
- 25 alcohol 3-fenoxi-4-fluoro-bencílico,

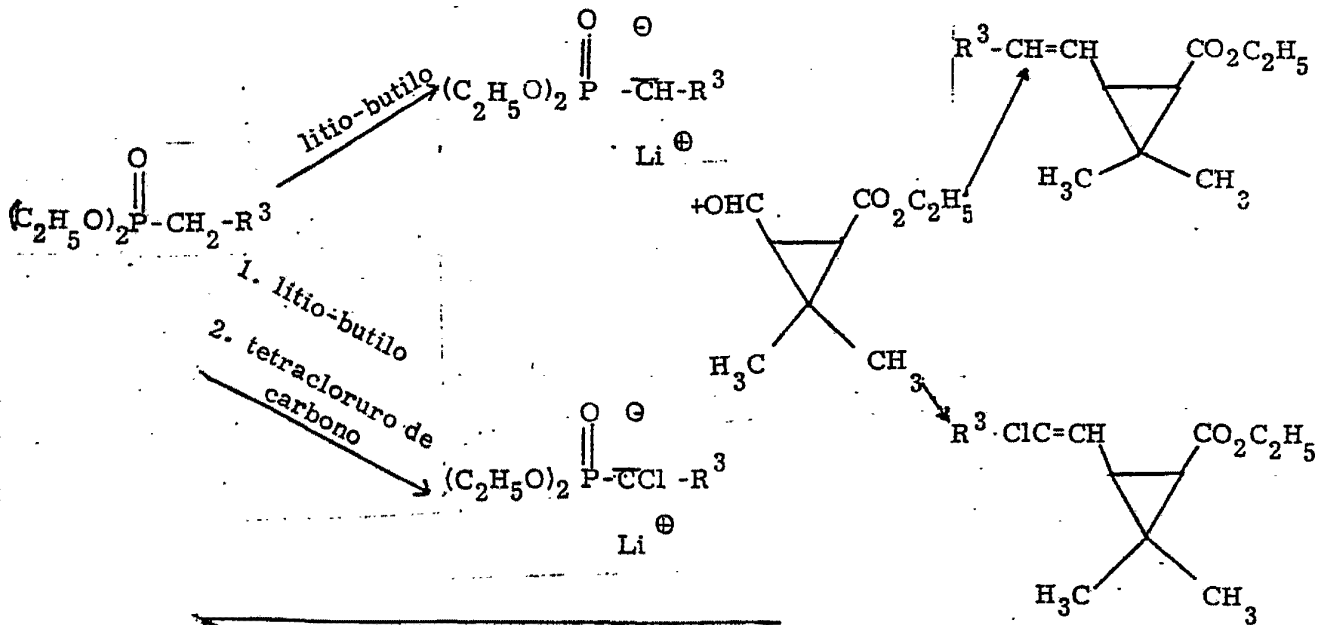
- alcohol 3-(4-fluofenoxi)-4-fluoro-bencílico,
alcohol 3-(3-fluofenoxi)-4-fluoro-bencílico,
alcohol 3-(2-fluofenoxi)-4-fluoro-bencílico,
alcohol 3-fenoxi- α -ciano-bencílico,
5 alcohol 3-(4-fluorofenoxi)- α -ciano-bencílico,
alcohol 3-(3-fluorofenoxi)- α -ciano-bencílico,
alcohol 3-(2-fluorofenoxi)- α -ciano-bencílico,
alcohol 3-fenoxi-4-fluoro- α -ciano-bencílico,
alcohol 3-(4-fluorofenoxi)-4-fluoro- α -ciano-bencílico,
10 alcohol 3-(3-fluorofenoxi)-4-fluoro- α -ciano-bencílico,
alcohol 3-(2-fluorofenoxi)-4-fluoro- α -ciano-bencílico,
alcohol 3-fenoxi-6-fluoro- α -ciano-bencílico,
alcohol 3-(4-fluorofenoxi)-6-fluoro- α -ciano-bencílico,
alcohol 3-(3-fluorofenoxi)-6-fluoro- α -ciano-bencílico,
15 alcohol 3-(2-fluorofenoxi)-6-fluoro- α -ciano-bencílico.

Los derivados del ácido ciclopropanocarboxílico (V) a emplear además como compuestos de partida, pueden prepararse según procedimientos conocidos en bibliografía, a partir de los ésteres etílicos de ácidos ciclopropanocarboxílicos en parte conocidos (véase:
20 Tetrahedron Letters 1976, 48, páginas 4359-4362), por saponificación ácida o alcalina.

Los ácidos libres se transforman en las sales o halogenuros de ácidos (III) y (V) correspondientes de acuerdo con procedimientos conocidos. Los ésteres etílicos en parte conocidos a su
25 vez pueden prepararse según procedimientos descriptos en la bibliografía

por ejemplo, a partir del éster etílico del ácido 2,2-dimetil-3-formilciclopropanocarboxílico y derivados del diéster 0,0-dietílico del ácido metanofosfónico, según el siguiente esquema de fórmulas:

5



Como ejemplos de los derivados del

ácido ciclopropanocarboxílico (III) y (V) pueden mencionarse en parti-

cular los ácidos $3-\text{[2-fenil-vinil]-}$, $3-\text{[2-(2-clorofenil)-vinil]-}$,

$3-\text{[2-(4-clorofenil)-vinil]-}$, $3-\text{[2-(3,4-diclorofenil)-vinil]-}$,

5 $3-\text{[2-(4-fluofenil)-vinil]-}$, $3-\text{[2-pentaclorofenil-vinil]-}$,

$3-\text{[2-pentafluofenil-vinil]-}$, $3-\text{[2-feniltio-vinil]-}$,

$3-\text{[2-(2-clorofeniltio)-vinil]-}$, $3-\text{[2-(4-clorofeniltio)-vinil]-}$,

$3-\text{[2-(3,4-diclorofeniltio)-vinil]-}$, $3-\text{[2-(4-fluofeniltio)-vinil]-}$,

$3-\text{[2-pentaclorofeniltio-vinil]-}$, $3-\text{[2-pentafluofeniltio-vinil]-}$, y

10 $3-\text{[2-(4-ter-butilfenil)-vinil]-}$, 2,2-dimetilciclopropanocarboxílicos, y

los respectivos cloruros de estos ácidos; además los ácidos,

$3-\text{[2-fenil-2-cloro-vinil]-}$, $3-\text{[2-(2-clorofenil)-2-cloro-vinil]-}$,

$3-\text{[2-(4-clorofenil)-2-cloro-vinil]-}$, $3-\text{[2-(3,4-diclorofenil)-2-cloro-vinil]-}$,

15 $3-\text{[2-(4-fluofenil)-2-cloro-vinil]-}$,

$3-\text{[2-pentaclorofenil-2-cloro-vinil]-}$,

$3-\text{[2-pentafluofenil-2-cloro-vinil]-}$,

$3-\text{[2-feniltio-2-cloro-vinil]-}$,

$3-\text{[2-(2-clorofeniltio)-2-cloro-vinil]-}$,

20 $3-\text{[2-(4-clorofeniltio)-2-cloro-vinil]-}$,

$3-\text{[2-(3,4-diclorofeniltio)-2-cloro-vinil]-}$,

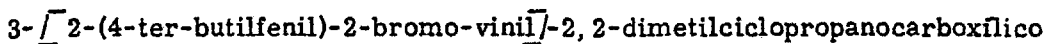
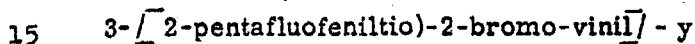
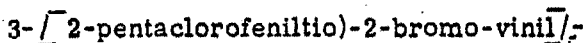
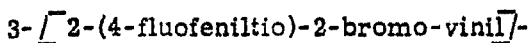
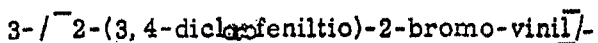
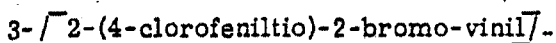
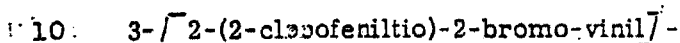
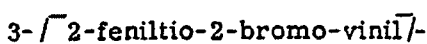
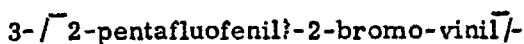
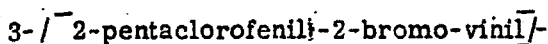
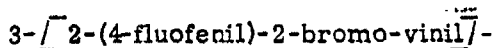
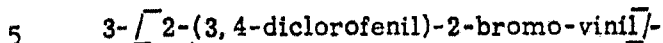
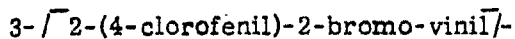
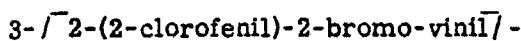
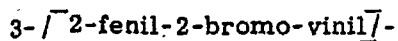
$3-\text{[2-(4-fluofeniltio)-2-cloro-vinil]-}$,

$3-\text{[2-pentaclorofeniltio)-2-cloro-vinil]-}$,

$3-\text{[2-pentafluofeniltio)-2-cloro-vinil]-}$ y

25 $3-\text{[2-(4-ter-butilfenil)-2-cloro-vinil]-}$, 2,2-dimetil-ciclopropanocarboxílicos

y los cloruros de ácidos correspondientes; además, los ácidos



y los respectivos cloruros de ácido.

Además, los halogenuros de fenoxibencilo
(IV) se emplean como compuestos de partida, los que pueden ser preparados
20 también según procedimientos conocidos en la bibliografía.

Como ejemplos de los mismos, pueden
citarse en particular:

cloruro o bromuro de 3-fenoxi-bencilo,

cloruro o bromuro de 3-(4-fluofenoxi)-bencilo

25 cloruro o bromuro de 3-(3-fluofenoxi)-bencilo

- cloruro o bromuro de 3-(2-fluofenoxi)-bencilo
- cloruro o bromuro de 3-fenoxi-4-fluoro-bencilo
- cloruro o bromuro de 3-(4-fluofenoxi)-4-fluoro-bencilo
- cloruro o bromuro de 3-(3-fluofenoxi)-4-fluoro-bencilo
- 5 cloruro o bromuro de 3-(2-fluofenoxi)-4-fluoro-bencilo
- cloruro o bromuro de 3-fenoxi- α -ciano-bencilo
- cloruro o bromuro de 3-(4-fluofenoxi)- α -ciano-bencilo
- cloruro o bromuro de 3-(3-fluofenoxi)- α -ciano-bencilo
- cloruro o bromuro de 3-(2-fluofenoxi)- α -ciano-bencilo
- 10 cloruro o bromuro de 3-fenoxi-4-fluoro- α -ciano-bencilo
- cloruro o bromuro de 3-(4-fluofenoxi)-4-fluoro- α -ciano-bencilo
- cloruro o bromuro de 3-(3-fluofenoxi)-4-fluoro- α -ciano-bencilo
- cloruro o bromuro de 3-(2-fluofenoxi)-4-fluoro- α -ciano-bencilo
- cloruro o bromuro de 3-fenoxi-6-fluoro- α -ciano-bencilo
- 15 cloruro o bromuro de 3-(4-fluofenoxi)-6-fluoro- α -ciano-bencilo
- cloruro o bromuro de 3-(3-fluofenoxi)-6-fluoro- α -ciano-bencilo
- cloruro o bromuro de 3-(2-fluofenoxi)-6-fluoro- α -ciano-bencilo

Como aceptores de ácidos pueden utilizarse todos los agentes ligadores de ácido habituales. Resultaron ser particularmente eficaces los carbonatos y alcoholatos alcalinos tales como los

20 carbonatos de sodio y de potasio, los metilatos o etilatos de sodio y de potasio; además las aminas alifáticas, aromáticas o heterocíclicas, por ejemplo la trietilamina, la trimetilamina, la dimetilanilina, la dimetilbencilamina y la piridina.

25

La temperatura de la reacción puede

variarse dentro de un margen amplio. Por lo general se trabaja entre 0 y 150° C; de preferencia: en la variante a) del procedimiento entre 10 y 40° C y en la variante b), entre 100 y 130° C.

5 La reacción generalmente se lleva a cabo a la presión normal.

Los procedimientos para la producción de los compuestos según la invención se llevan a cabo preferiblemente agregando disolventes o diluyentes apropiados. Como tales entran en consideración prácticamente todos los disolventes orgánicos inertes. Entre 10 éstos se encuentran particularmente los hidrocarburos alifáticos y aromáticos eventualmente clorados, tales como el benceno, el tolueno, el xileno, la nafta, el cloruro de metileno, el cloroformo, el tetracloruro de carbono, el clorobenceno, o los éteres, por ejemplo el éter dietílico, el éter dibutílico y el dioxano; las cetonas, por ejemplo la acetona, la metiletilcetona, 15 la metilisopropilcetona y la metilisobutilcetona, y además los nitrilos, tales como el acetonitrilo y el propionitrilo o las formamidas, por ejemplo la dimetilformamida.

Para la realización de la variante a) del procedimiento se aplican las sustancias de partida preferiblemente en relación equimolar. Un exceso de uno u otro de los componentes de la reacción 20 no aporta ninguna ventaja esencial. En la mayoría de los casos, los componentes de la reacción se juntan en uno de los disolventes indicados y se remueve durante una o varias horas en presencia de un aceptor de ácidos, en la mayoría de los casos a temperatura algo elevada. Luego se 25 procesa la mezcla de la reacción vertiéndola en agua, separando la fase

orgánica y procesando ésta en la forma habitual por lavado, secado y eliminación del disolvente por destilación.

Para la transesterificación según la variante a) del procedimiento se procede habitualmente juntando el éster metílico (o etílico) del ácido ciclopropanocarboxílico con el alcohol de fórmula (II) en exceso de un 10 al 30 %, eventualmente en un disolvente apropiado agregándose el metilato (o etilato) alcalino durante el calentamiento. El alcohol de punto de ebullición más bajo que se forma se elimina por destilación en forma continua.

En la realización de la variante b) del procedimiento se aplica el derivado del ácido ciclopropanocarboxílico preferiblemente en forma de su sal alcalina. Esta se calienta en uno de los disolventes indicados junto con un derivado de halogenuro de bencilo a 80-140° C. Un exceso de uno u otro de los componentes de la reacción no aporta ninguna ventaja. Terminada la reacción se destila el disolvente, se recoge el residuo en cloruro de metileno y se procesa la fase orgánica como se ha descrito arriba.

Los nuevos compuestos se presentan en forma de aceites que, en la mayoría de los casos, no pueden ser destilados sin descomposición, pero que pueden ser liberados de los últimos vestigios volátiles y así purificados por la llamada destilación incipiente, vale decir, por un calentamiento prolongado a presión reducida y a temperaturas moderadamente elevadas. Para su caracterización sirven el índice de refracción o el punto de ebullición.

Los derivados sustituidos de fenoxibencil=

oxicarbonilo de acuerdo con la invención no solamente son eficaces
contra los parásitos de las plantas, antihigiénicos y de las provisiones,
sino también en el sector de la medicina veterinaria contra los parásitos
de los animales (ectoparásitos), tales como las larvas parasitantes de
5 las moscas y garrapatas.

Aparte de ser bien toleradas por las plan-
tas y poco tóxicas para los animales de sangre caliente, las sustancias
activas son apropiadas para combatir plagas animales, particularmente
insectos y ácaros que aparecen en la agricultura, en la silvicultura, en el
10 sector de la protección de provisiones y de materiales, así como en el sec-
tor de la higiene. Son eficaces contra las variedades normalmente sensibles
y contra las resistentes, así como contra todos o algunos estados de desa-
rrollo. Entre los parásitos arriba mencionados se encuentran:

Del orden de los isópodos, p. ej. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*,
15 *Porcellio scaber*.

Del orden de los diplópodos, p. ej. *Blaniulus guttulatus*.

Del orden de los quilópodos, p. ej. *Geophilus carpophagos*, *Scutigera spec.*,

Del orden de los Symphyla, p. ej. *Scutigera immaculata*.

Del orden de los tisanuros, p. ej. *Lepisma saccharina*.

20 Del orden de los Collembola, p. ej. *Onychiurus armatus*.

Del orden de los ortópteros, p. ej. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*,
Leucophaea maderae, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa*
spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*,
Schistocerca gregaria.

25 Del orden de los dermápteros, p. ej. *Forficula auricularia*,

- Del orden de los isópteros, p. ej. *Reticulitermes* spp.,
- Del orden de los Anoplura, p. ej. *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus* spp.,
- Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp.,
- Del orden de los Mallophaga, p. ej. *Trichodectes* spp., *Damalinea* spp.
- 5 Del orden de los tisanópteros, p. ej. *Hercinothrips femoralis*,
- Del orden de los heterópteros, p. ej. *Eurygaster* spp., *Dysdercus interme-*
dus, *Plesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp.
- Del orden de los homópteros, p. ej. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*,
- Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*,
- 10 *Crytomyzus ribis*, *Doralis fabae*, *Doralis pomi*, *Eriosoma lanigerum*,
- Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*,
- Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*,
- Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata*
lugens, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus* spp.,
- 15 *Psylla* spp.,
- Del orden de los lepidópteros, p. ej. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus*
piniarius, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta*
padella, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chryso-*
rhoa, *Lymantria* spp., *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*,
- 20 *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias insulara*, *Heliothis* spp.,
- Laphygma exigua*, *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Prodenia litura*,
- Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp.,
- Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Ephesttia kuehniella*, *Galleria mellonella*,
- Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clyisia*
ambiguella, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*.
- 25

Del orden de los coleópteros, p.ej. *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus* spp., *Sitophilus* spp.,
5 *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrynchus assimilis*, *Hypero postica*, *Dermestes* spp., *Trogoderma* spp., *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*, *Ptinus* spp., *Niptus hololeucus*, *Gibbium psylloides*, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*,
10 *Agriotes* spp., *Conoderus* spp., *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra zealandica*.

Del orden de los himenópteros, p.ej. *Diprion* spp., *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp.,

Del orden de los dípteros, p.ej. *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp.,
15 *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp., *Fannia* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia* spp., *Chrysomya* spp., *Cuterebra* spp., *Gastrophilus* spp., *Hyppobosca* spp., *Stomoxys* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Bibio hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia* spp., *Pegomyia hyoscyami*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*.

20 Del orden de los sifonápteros, p. ej. *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus* sp.

Del orden de los arácnidos, p. ej. *Scorpio maurus*, *Latrodectus mactans*.

Del orden de los ácaridos, p.ej. *Acarus siro*, *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptura oleivora*, *Boophilus* spp., *Rhipicephalus* spp., *Amblyomma* spp., *Hyalomma* spp.,

25 *Ixodes* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Sarcoptes* spp., *Tarsonemus*

spp., *Bryobia praetiosa*, *Panonychus* spp., *Tetranychus* spp. .

Las sustancias activas pueden ser llevadas a las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, polvos para rociar, suspensiones, polvos, preparados de espolvorear, espumas, pastas, polvos solubles, granulados, aerosoles, concentrados para preparar suspensiones y emulsiones, polvos desinfectantes de semillas, sustancias naturales y sintéticas impregnadas con sustancias activas, microencapsulaciones en sustancias polimeras y recubrimientos para semillas; también formulaciones para dispositivos de fumigación, tales como cartuchos, tarros y espirales para fumigar y similares, así como formulaciones de nebulización en frío y en caliente de volumen ultrabajo.

Estas formulaciones son producidas en forma conocida, por ejemplo mezclando las sustancias activas con diluyentes, vale decir, disolventes líquidos, gases licuados bajo/presión y/o vehículos sólidos, eventualmente empleando agentes tensioactivos, vale decir, emulgentes y/o agentes dispersantes y/o agentes espumantes. En caso de utilizarse agua como diluyente pueden emplearse también, por ejemplo, disolventes orgánicos como disolventes auxiliares.

Entran en consideración esencialmente como disolventes líquidos: los hidrocarburos aromáticos, tales como el xileno, el tolueno, el benceno o los alquilnaftalenos; los hidrocarburos aromáticos o alifáticos clorados, tales como los clorobencenos, los cloroetilenos o el cloruro de metileno; los hidrocarburos alifáticos, tales como el ciclohexano o las parafinas, p. ej. las fracciones de petróleo, los

alcoholes, tales como el butanol, o el glicol, así como sus éteres y ésteres; las cetonas, tales como la acetona, la metiletilcetona, la metilisobutibetona o la ciclohexanona; los disolventes fuertemente polares, tales como la dimetilformamida y el sulfóxido de dimetilo, así como el agua; como diluyentes o vehículos gaseosos licuados, entendiéndose como tales aquellos líquidos que a la temperatura normal y a la presión normal son gaseosos, por ejemplo los gases impelentes de aerosoles, tales como los hidrocarburos halogenados, así como el butano, el propano, el nitrógeno y el dióxido de carbono; como vehículos sólidos: harinas de minerales naturales, tales como los caolines, las arcillas, el talco, la creta, el cuarzo, la atapulguita, la montmorillonita o la tierra de diatomeas, y harinas de minerales sintéticos, tales como la sílice altamente dispersa, la alúmina y los silicatos; como vehículos sólidos para granulados: piedras naturales quebradas y fraccionadas, tales como la calcita, el mármol, la piedra pómez, la sepiolita, la dolomita, así como granulados sintéticos de harinas inorgánicas y orgánicas, así como granulados de material orgánico, tales como los aserrines, cáscaras de cocos, mazorcas de maíz y tallos de tabaco; como agentes emulsionantes y/o espumantes: emulgentes no ionógenos y aniónicos, tales como los ésteres de polioxietileno con ácidos grasos, los éteres de polioxietileno y alcoholes grasos, por ejemplo éteres alquilarilpoliglicólicos, alquilsulfonatos, alquilsulfatos, arilsulfonatos, así como los hidrolizados de proteínas: como agentes dispersantes p. ej. lejías de desecho de lignina, sulfito y metilcelulosa.

En las formulaciones pueden emplearse agentes adherentes, tales como la carboximetilcelulosa, los polímeros en polvo, en granos o en forma de látices naturales y sintéticos, tales

como la goma arábica, el alcohol polivinílico, y el acetato de polivinilo.

Pueden emplearse colorantes tales como pigmentos inorgánicos, p.ej. el óxido de hierro, el óxido de titanio, el azul de ferrocianuro, y colorantes orgánicos, tales como la alizarina, colorantes azoicos de ftalocianina metálica, y micronutrientes, tales como las sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y zinc.

Por lo general, las formulaciones contienen entre 0,1 y 95 % en peso de sustancia activa, preferiblemente entre 0,5 y 90 %.

Las sustancias activas según el invento se aplican en sus formulaciones comerciales y/o como formas de aplicación preparadas a partir de estas formulaciones.

El contenido de sustancia activa de las formas de aplicación preparadas a partir de las formulaciones comerciales puede variar dentro de márgenes amplios. La concentración de sustancia activa de las formas de aplicación puede ser de 0,000001 hasta 100 % en peso de sustancia activa, preferiblemente entre 0,01 y 10 % en peso.

La aplicación se efectúa de la manera usual, adaptada a las formas de aplicación.

En la aplicación contra parásitos anti-higiénicos y de provisiones, las sustancias activas se distinguen por un efecto residual sobresaliente sobre madera y arcilla, así como por una buena resistencia a los álcalis sobre bases encaladas.

La aplicación de las sustancias activas de acuerdo con el invento en el sector de la veterinaria se efectúa en forma conocida, tal como por administración oral, p. ej. en forma de comprimidos, cápsulas, bebidas, granulados, por aplicación a la piel por ejemplo por inmersión, rociado, vertido, salpicado y espolvoreo, así como por aplicación parenteral, por ejemplo en forma de inyección.

Ejemplo A

Ensayo con larvas de *Phaedon*

Disolvente: 3 partes en peso de dimetilformamida

10 Emulgente: 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico

Para obtener una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa con la cantidad indicada del disolvente y con la cantidad indicada del emulgente, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

15 La preparación de sustancia activa es rociada sobre hojas de col (*Brassica oleracea*) hasta la formación de gotas y sobre estas hojas se colocan larvas de la crisomela del rábano picante (*Phaedon cochleariae*)

20 Al cabo de los períodos indicados se determina la destrucción en %, significando 100 % que fueron muertas todas las larvas de crisomela, mientras que 0 % significa que no fue muerta ninguna larva de crisomela.

25 Las sustancias activas, a sus concentraciones, los tiempos de evaluación y los resultados constan en la siguiente tabla:

TABLA

(Insectos que dañan las plantas)

Ensayo con larvas de Phaedon

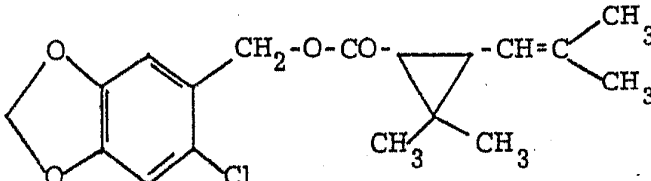
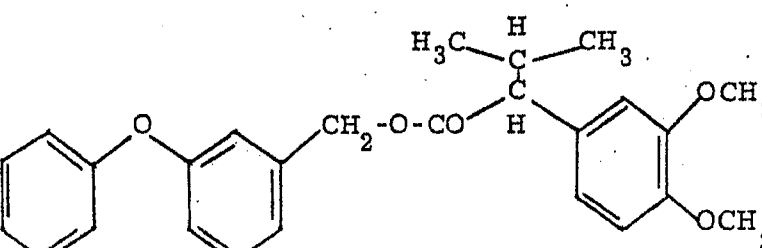
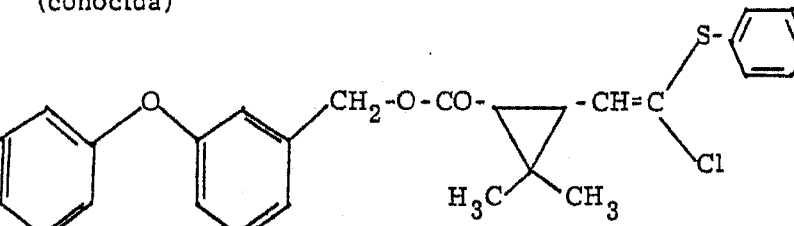
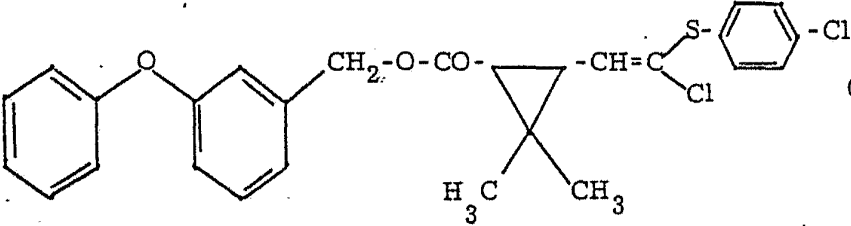
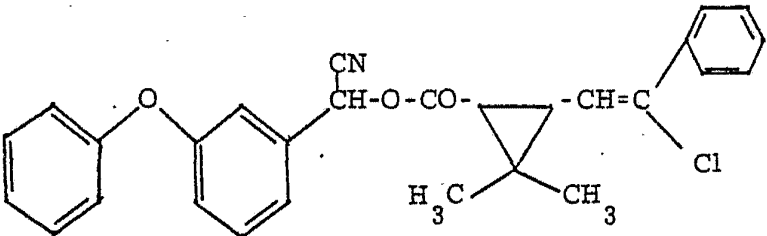
Sustancias activas	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 3 días
 <p>(conocida)</p>	0,1	100
	0,01	100
	0,001	0
 <p>(conocida)</p>	0,1	100
	0,01	90
	0,001	0
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100

TABLA (continuación)

(Insectos que dañan las plantas)

Ensayo con larvas de Phaedon

Sustancias activas	concentración de la sustancia activa en %	grado de destruc- ción en % al ca- bo de 3 días
	<p>0,1</p> <p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>100</p>
	<p>0,1</p> <p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>100</p>

TABLA

(Insectos nocivos para plantas)

Ensayo con Myzus

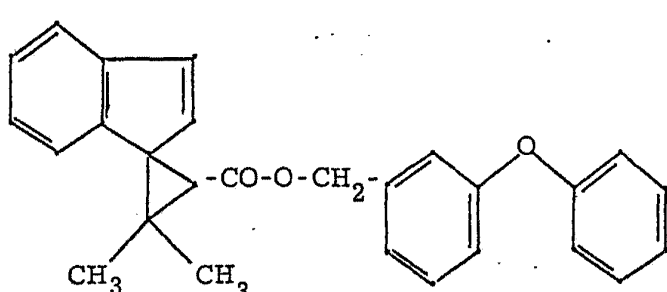
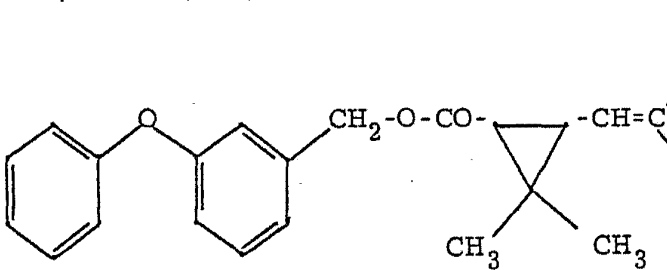
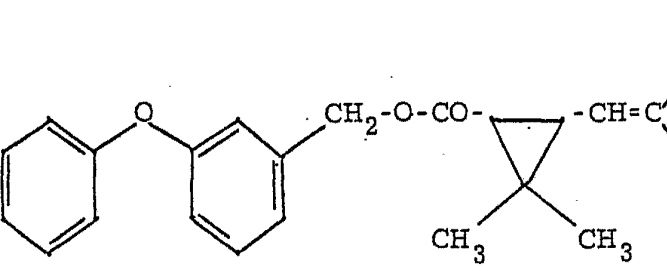
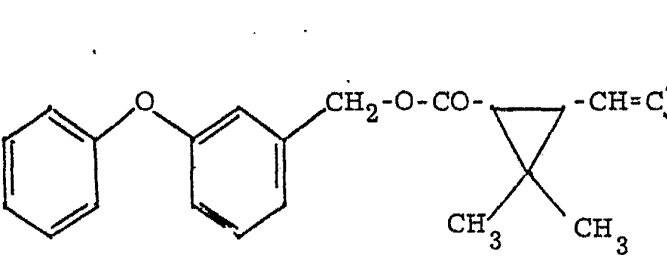
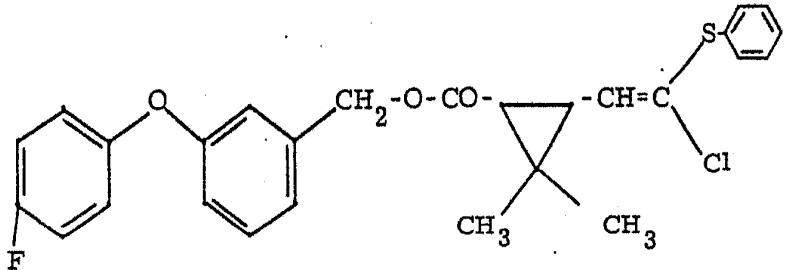
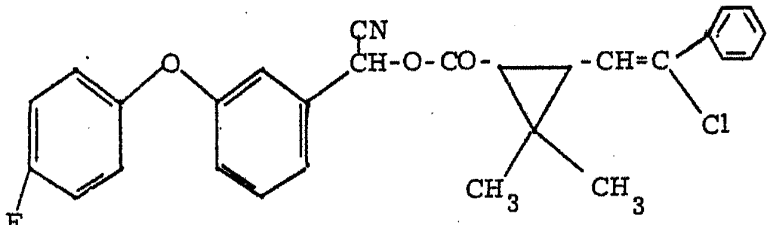
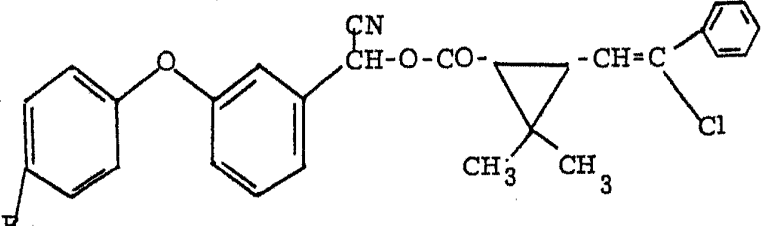
Sustancias activas	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 1 día
 (conocida)	0,1	50
	0,01	0
	0,1	100
	0,01	100
	0,1	100
	0,01	90
	0,1	100
	0,01	90

TABLA (continuación)
(Insectos nocivos para plantas)

Ensayo con Myzus

Sustancias activas	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción al cabo de 1 día
	0,1	100
	0,01	95
	0,1	100
	0,01	100
	0,1	100
	0,01	100

Ejemplo C

Ensayo con *Tetranychus* (resistente)

Disolvente: 3 partes en peso de dimetilformamida

Emulgente: 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico

5

Para obtener una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa con la cantidad indicada del disolvente y con la cantidad indicada de emulgente, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

10

Con el preparado de sustancia activa se rocían plantas de judías (chauchas) (*Phaseolus vulgaris*) fuertemente atacadas por todos los estados de desarrollo del ácaro hilador común o del ácaro hilador de la judía (chaucha) (*Tetranychus urticae*) hasta la formación de gotas.

15

Al cabo de los períodos indicados, se determina la destrucción en %, significando 100 % que fueron muertos todos los ácaros hiladores, mientras que 0 % significa que no lo fué ninguno.

Las sustancias activas, sus concentraciones, los períodos de evaluación y los resultados constan en la siguiente tabla:

TABLA

(Insectos que dañan las plantas)

Ensayo con Tetranychus

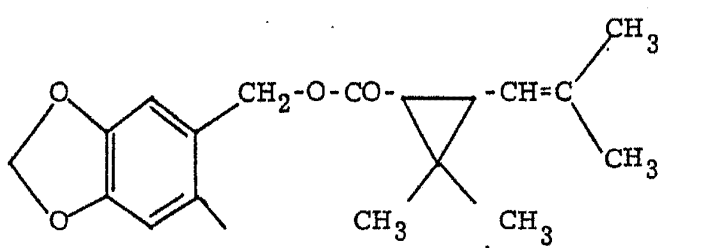
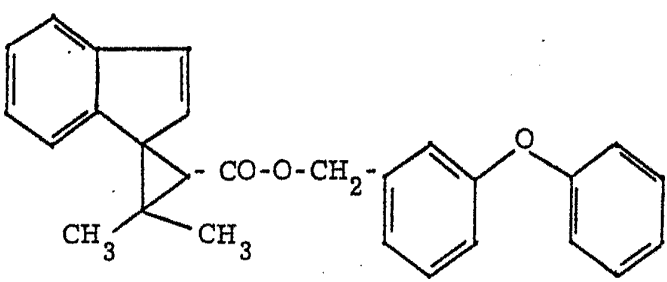
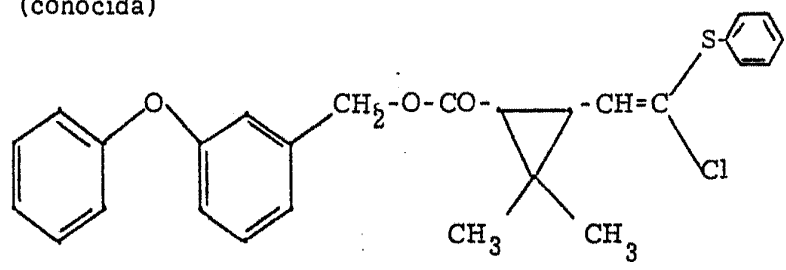
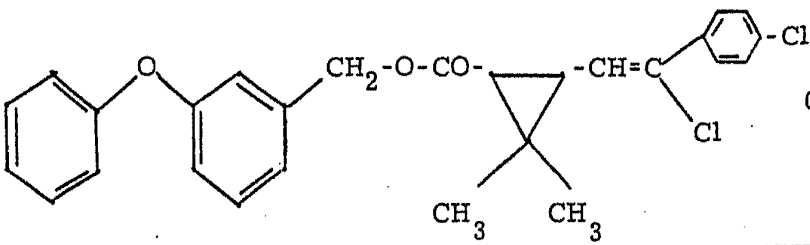
Sustancias activas	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 2 días
 <p>(conocida)</p>	0,1	0
 <p>(conocida)</p>	0,1	0
	0,1	90
	0,1	98

TABLA (continuación)

(Insectos que dañan las plantas)

Ensayo con Tetranychus

Sustancias activas	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 2 días
	0,1	98
	0,1	90
	0,1	98
	0,1	100

Ejemplo D

Ensayo con garrapatas adultas parasitarias de los bovinos (*Boophilus microplus* res.)

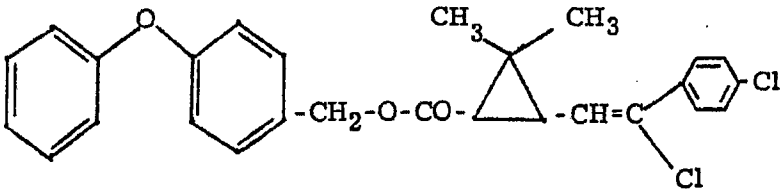
Disolvente: éter alquilarilpoliglicólico

5 Para producir una preparación adecuada de sustancia activa se mezcla la sustancia activa respectiva con el disolvente indicado en la proporción de 1: 2 y se diluye el concentrado así obtenido con agua hasta la concentración deseada.

10 garrapatas adultas de los bovinos (*Boophilus microplus* res.) se sumergen durante 1 minuto en la preparación de la sustancia activa a ensayar. Después de traspasar las mismas a un vaso de material plástico y mantenerlas en un ambiente climatizado, se determina el grado de destrucción en %, significando 100 % que fueron muertas todas las garrapatas, y 0 % que no lo fué ninguna.

15

TABLA

Sustancia activa	concentración de la sustancia activa en ppm	efecto letal en %
	10 000	100

Ejemplo E

Ensayo con larvas de moscas parasitantes (Lucilia cuprina)

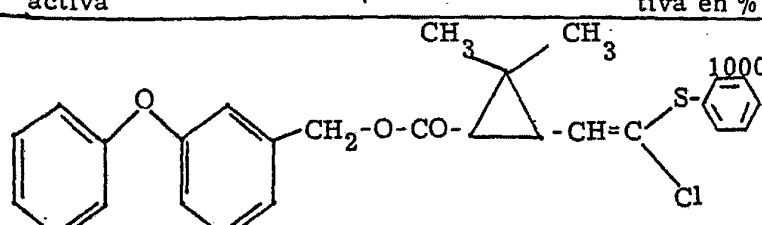
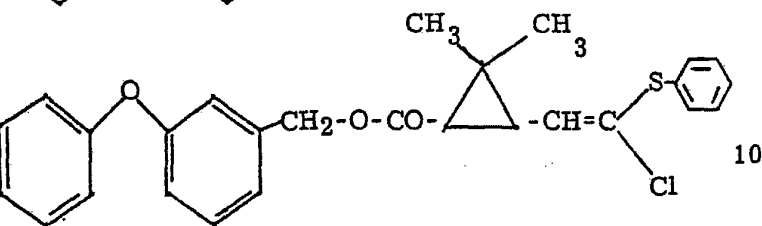
Emulgente: 80 partes en peso de éter alquilarilglicólico

5 Para producir una preparación adecuada de sustancia activa se mezclan 20 partes en peso de la sustancia activa respectiva con la cantidad indicada del emulgente y se diluye la mezcla así obtenida con agua hasta la concentración deseada .

10 Unas 20 larvas de moscas (Lucilia cuprina) son introducidas en un tubito de ensayos cerrado con un tapón de algodón de tamaño adecuado, el cual contiene aproximadamente 3 ml de una suspensión al 20 % de yema de huevo en polvo. A esta suspensión de yema de huevo se le agregan 0,5 ml de la preparación de sustancia activa.

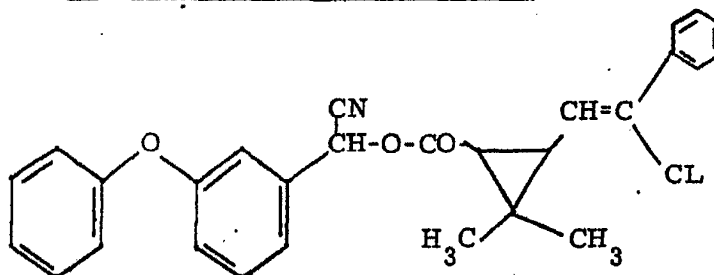
15 Al cabo de 24 horas se determina el grado de destrucción en %, significando 100 % que fueron muertas todas las larvas, y 0 % que fué muerta ninguna .

TABLA

Sustancia activa	concentración de la sustancia activa en %	efecto letal en %
	1000	100
	1000	100

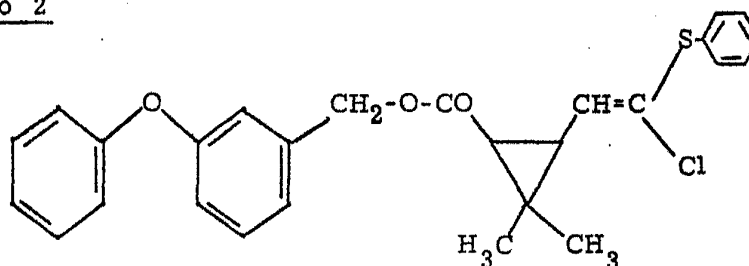
Ejemplos de Preparación

Ejemplo 1



7, 3 g (0, 03 moles) de alcohol 3-(4-fluofe-
 5 noxi)- α -ciano-bencílico y 8, 1 g (0, 03 moles) de cloruro del ácido 2, 2-
 dimetil-3(2-fenil-2-clorovinil)-ciclopropanocarboxílico se disuelven en
 150 ml de tolueno anhidro, agregándose de a gotas y agitando, a 25-30° C,
 2, 4 g (0, 03 moles) de piridina disueltos en 50 ml de tolueno. Subsiguiente-
 mente se agita durante otras 3 horas a 25° C. Se vierte la mezcla de
 10 reacción en 150 ml de agua, se separa la fase orgánica y se lava otra vez
 con 100 ml de agua. Subsiguientemente se deshidrata la fase toluénica con
 sulfato de sodio y se elimina el disolvente por destilación en el vacío de
 una trompa de agua. Los últimos restos del disolvente se eliminan con
 una breve destilación incipiente a 60°C/1 mm Hg (temperatura del baño).
 15 Se obtienen 12, 0 g (84 % de la teoría) de 2, 2-dimetil-(2-fenil-2-clorovinil)-
 ciclopropanocarboxílico de 3'-(4-fluofenoxi)- α -cianobencilo en forma de
 aceite amarillo de índice de refracción n_D^{24} : 1, 5670.

Ejemplo 2



24, 3 g (0, 05 moles) de la sal sódica del ácido 2, 2-dimetil-3-(2-feniltio-2-clorovinil)-ciclopropanocarboxílico se disuelven en 150 ml de dimetilformamida y se calientan con 15, 8 g (0, 06 moles) de bromuro de 3-fenoxi-bencilo durante 4 horas a 120° C.

5 Terminada la reacción, se elimina la dimetilformamida por destilación en vacío y se recoge el residuo que queda en 200 ml de cloruro de metileno. Subsiguientemente se extrae dos veces, cada vez con 150 ml de agua, se deshidrata la fase orgánica con sulfato de sodio y se destila el disolvente en vacío. Los últimos restos del disolvente se eliminan con una breve destilación incipiente a 60°C/ 1 mm Hg (temperatura del baño). Se obtienen 15 g (53, 8 % de la teoría) de 2, 2-dimetil-(2-feniltio-2-clorovinil)-ciclopropanocarboxilato de 3'-fenoxi-bencilo en forma de aceite amarillo de índice de refracción n_D^{23} : 1, 5948 .

En forma análoga pueden prepararse

15 los siguientes compuestos:

Ejemplo N°	Constitución	Rendimiento (% de la teoría)	Índice de refracción
3		72	n_D^{22} : 1, 5851
4		49, 8	n_D^{24} : 1, 5872
5		73, 9	n_D^{24} : 1, 6014

Ejemplo N°	Constitución	Rendimiento (% de la teoría)	Índice de refracción
6		71	n_D^{24} : 1,5705
7		58,9	n_D^{23} : 1,5914
8		67,5	n_D^{23} : 1,5782
9		82	n_D^{23} : 1,5805
10		47	n_D^{24} : 1,6017
11		51,9	n_D^{23} : 1,5961

Ejemplo N°	Constitución	Rendimiento (% de la teoría)	Índice de refracción
12		62,5	n_D^{26} : 1,5762
13		66,6	n_D^{26} : 1,5790
14			
15			
16		82,2	n_D^{25} : 1,5900
17		85,2	n_D^{25} : 1,5831

Ejemplo N°	Constitución	Rendimiento (% de la teoría)	Índice de refracción
18		74,0	n ²⁵ _D : 1,5945
19		68,3	n ²⁵ _D : 1,5896
20			
21			
22			
23			

Ejemplo N°	Constitución	Rendimiento (% de la teoría)	Índice de refracción
24			
25			
26			
27			
28			
29			

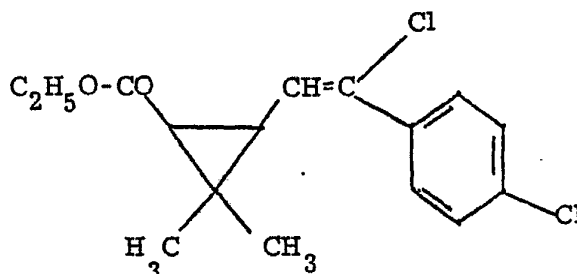
Ejemplo N°	Constitución	Rendimiento (% de la teoría)	Índice de refracción
30			
31			
32			
33		88,7	$n_D^{25} : 1,5868$

Los ácidos ciclopropano-carboxílicos

(V) o sus sales y los cloruros de ácido (III) requeridos como compuestos de partida, pueden prepararse como se describe a continuación:

a)

5



10

15

20

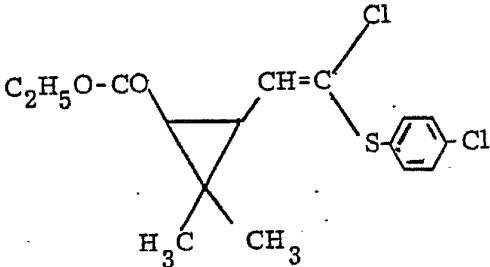
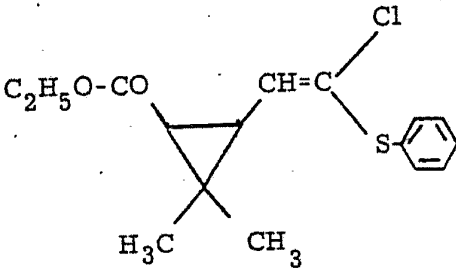
26,3 g (0,1 mol) de éster diétilico del ácido 4-clorobencilfosfónico se disuelven en 400 ml de tetrahidrofurano absoluto y enfriados a -70°C . En contra corriente de nitrógeno y con buena agitación, se agregan de a gotas 0,11 moles de litio n-butilo (solución al 15 % en hexano) y luego se sigue agitando la mezcla de la reacción durante 15 minutos más a -70°C . A continuación se agregan también de a gotas, 15,4 g (0,1 mol) de tetracloruro de carbono, a -70°C y en atmósfera de nitrógeno, con lo cual la mezcla de la reacción se tinte de un color pardo rojizo. Después de agitar durante 15 minutos más se agregan a -65°C , 18,6 g (0,1 mol) de éster etílico del ácido 2,2-dimetil-3-formil-ciclopropanocarboxílico. Entonces se deja subir la temperatura de la mezcla de la reacción hasta la temperatura ambiente y se continua agitando durante 3 horas más a 25°C . Luego se vierte la mezcla de la reacción en 2 litros de agua y se extrae con 600 ml de éter. Se deshidrata la fase etérea con sulfato de sodio, se elimina el disolvente por destilación en vacío y se destila el residuo aceitoso a $150-155^\circ\text{C}/2\text{ mm Hg}$. Se obtiene, con un

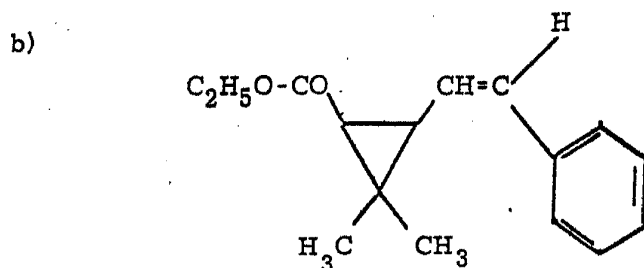
rendimiento del 54,3 %, el éster etílico del ácido 2,2-dimetil-3-(2-cloro-2-p-cloro-fenil-vinil)-ciclopropanocarboxílico.

Análogamente pueden prepararse:

5

Constitución	Rendimiento (% de la teoría)	datos físicos (índice de refracción, punto de ebullición °C/ mm Hg)
	48	n ²³ _D : 1,5222
	45,4	n ²⁵ _D : 1,5621
	52,7	155-160/1
	57	n ²⁵ _D : 1,5208

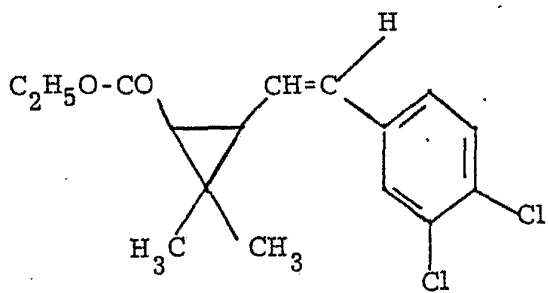
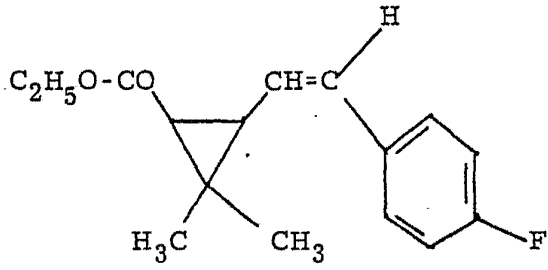
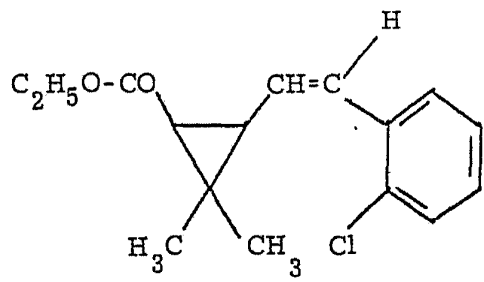
Constitución	Rendimiento (% de la teoría)	datos físicos (índice de refracción, punto de ebullición . °C/mm Hg)
	81	²⁵ n_D : 1,5025 D
	71	²⁶ n_D : 1,5359 D



22,8 g (0,1 mol) de éster dietílico del ácido bencil-fosfónico se disuelven en 400 ml de tetrahidrofurano absoluto y se enfría a -70°C . En contra corriente de nitrógeno y con buena agitación se agregan de a gotas 0,11 moles de litio n-butilo (solución al 15 % en hexano), luego se continúa agitando durante 15 minutos más a -70°C y subsiguientemente se agregan también de a gotas en atmósfera de nitrógeno y a -65°C , 18,6g(0,1 mol) de éster etílico del ácido 2,2-dimetil-3-formil-ciclopropanocarboxílico. Entonces se deja que la mezcla de reacción tome la temperatura ambiente y se agita durante 3 horas más a 25°C . Entonces se vierte la mezcla de reacción en 2 litros de agua y se extrae con 600 ml de éter. Se deshidrata la fase etérea con sulfato de sodio y luego se elimina el disolvente por destilación en vacío. El residuo aceitoso se destila a $145-150^{\circ}\text{C}/3\text{ mm Hg}$. Con un rendimiento del 69,6 % se obtiene el éster etílico del ácido 2,2-dimetil-3-(2-fenil-vinil)-ciclopropanocarboxílico de índice de refracción n_D^{23} : 1,5022.

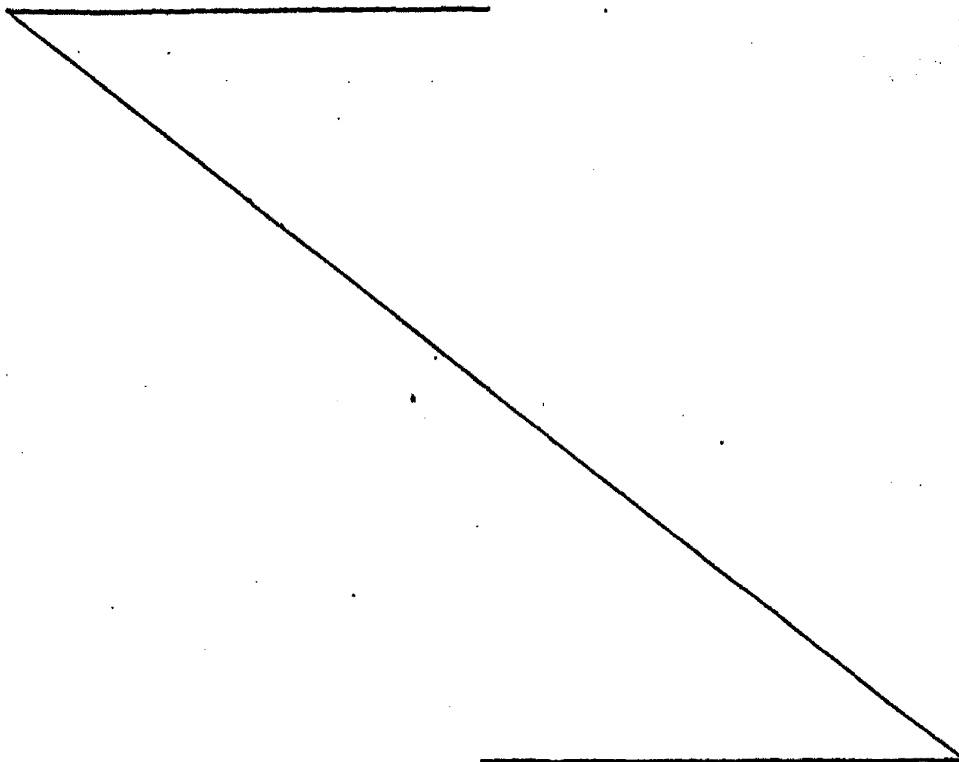
D

Análogamente pueden prepararse:

Constitución	Rendimiento (% de la teoría)	datos físicos (índice de refracción, punto de ebullición °C/mmH.)
	70,2	n_D^{25} : 1,5584 D
	49,6	n_D^{25} : 1,5057 D
	46	150-155/1

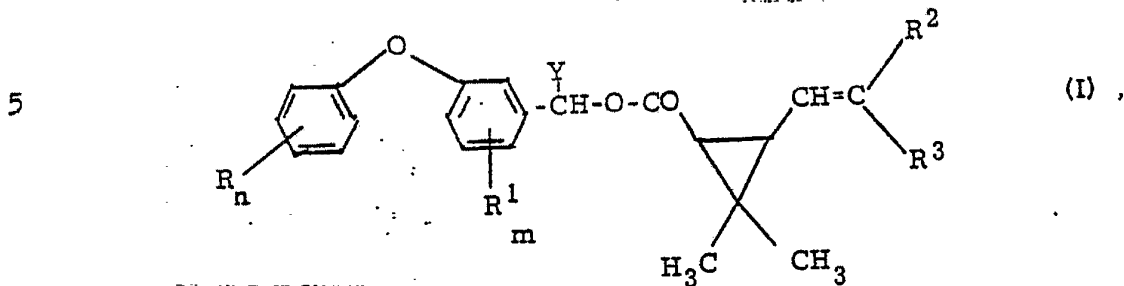
Los ésteres etílicos del ácido ciclopropanocarboxílico preparados según los ejemplos a) ó b), se saponifica en forma conocida en medio ácido o alcalino para dar los ácidos correspondientes. Estos son transformados, según procedimientos también conocidos, en las correspondientes sales (por ejemplo en las sales alcalinas
5 o de amonio), o cloruros de ácido.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente
10 indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

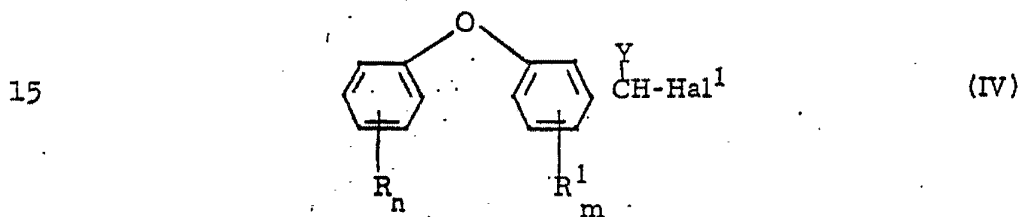


REIVINDICACIONES

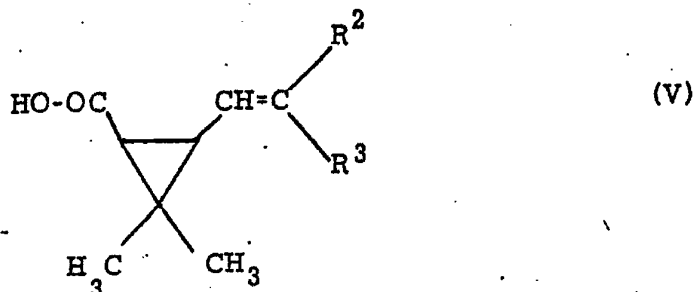
1.- Procedimiento para preparar composiciones insecticidas y acaricidas a base de derivados sustituidos de fenoxibenciloxycarbonilo, de fórmula (I)



10 en la cual R, R¹ y R² pueden ser iguales o diferentes y representan hidrógeno o halógeno; R³ representa fenilo o fenil-tio, pudiendo estar los anillos de fenilo eventualmente sus-tituidos una o varias veces con un mismo o distintos sustu-tuientes elegidos entre alquilo y halógeno; Y representa hidró-geno o nitrilo; n significa un número entero de 1 a 5, y m es un número entero de 1 a 4; caracterizado porque en una misma etapa se hacen reaccionar halogenuros de fenoxibencilo de fórmula



en la cual R, R¹, Y, n y m tienen los significados arriba indi-cados y Hal significa halógeno, preferiblemente cloro o bro-mo, con derivados del ácido ciclopropanocarboxílico de fórmu-la



5 en la cual R^2 y R^3 tienen los significados arriba indica
dos, eventualmente en forma de sus sales de metales alcali
linos, alcalino-térreos o de amonio, o eventualmente en
presencia de un aceptor de ácidos y eventualmente en pre
sencia de un disolvente, a temperaturas entre 0 y 150°C,
con preferencia entre 100 y 130°C; y en una segunda etapa
los compuestos de fórmula (I) se mezclan con diluyentes
y/o sustancias tensioactivas.

10 2.- Procedimiento para preparar composi
ciones insecticidas y acaricidas a base de derivados susti
tuidos de fenoxibenciloxycarbonilo, tal y como queda sustan
cialmente descrito en la presente Memoria.

15 Esta Memoria consta de 44 hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid, 9 ABR. 1970
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GOMEZ ACEBO Y POMBO
p. p. Firmador: Alejandro Calle López