



316855

316855

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 27 de Agosto de 1.965, con el número 316.855

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

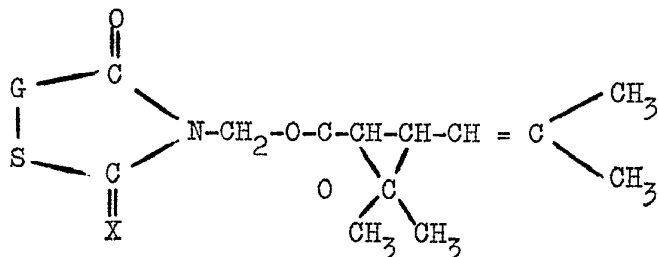
a nombre de SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LTD., entidad japonesa, establecida en 15, Kitahama-5-chome, Higashi-ku, Osaka, Japón, por:

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESTERES DE ACIDO CRISANTEMICO"

La presente invención se refiere a nuevos ésteres del ácido crisantémico, a un procedimiento para prepararlos, y a composiciones insecticidas que los contienen.

Más en particular, se refiere a nuevos ésteres del ácido crisantémico, que tienen la fórmula general:

5

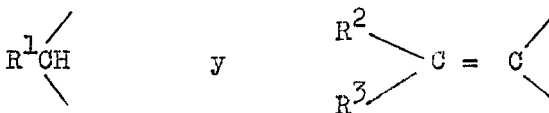


10

4



donde G representa un miembro seleccionado del grupo que consta de



5 donde  $R^1$  es un miembro seleccionado del grupo que consta de átomo de hidrógeno y radicales alcohilo inferior que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, y  $R^2$  y  $R^3$  representan, cada uno, un miembro seleccionado del grupo que consta de átomo de hidrógeno y radicales alcohilo inferior que tienen de 1 a 2 átomos de  
 10 carbono; y X representa un miembro seleccionado del grupo que consta de átomos de oxígeno y azufre; a un procedimiento para prepararlos; y a composiciones insecticidas que los contienen.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un  
 15 nuevo grupo de ésteres del ácido crisantémico que tienen grandes actividades insecticidas para los insectos domésticos y agrícolas, con bajas toxicidades para los mamíferos y las plantas, y que se pueden producir comercialmente con bajo coste. Otro objeto es proporcionar un procedimiento para preparar ta-  
 20 les nuevos ésteres, por un método utilizable comercialmente. Todavía otro objeto es proporcionar composiciones insecticidas que contienen tales ésteres. Otros objetos serán obvios por la descripción siguiente.

El extracto de piretro o pelitre se ha utilizado mucho  
 25 tiempo como insecticida utilizable con seguridad, debido a su inocuidad para los mamíferos. Recientemente se ha sintetizado y desarrollado para fines insecticidas la aletrina, que es un compuesto análogo a los ingredientes eficaces del extracto de piretro, es decir, piretrina y cinerina. Estos ingredientes  
 30 son ciertamente valiosos por sus altos poderes insecticidas, es-

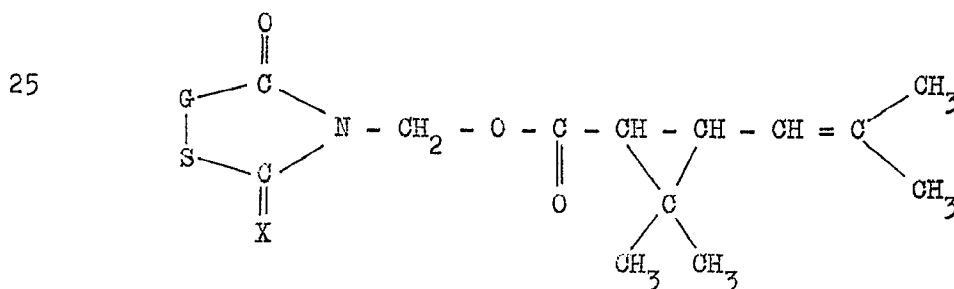
316855



pecialmente por su rápido efecto para los insectos, y por las características de que permiten poca o ninguna resistencia de los insectos. Sin embargo, su uso está limitado en cierta medida por las complicadas etapas de su producción y el gran  
5 coste de su producción.

Los autores de la presente invención han hecho amplias investigaciones sobre los diversos ésteres del ácido crisantémico, y han hallado ahora el presente nuevo grupo de ésteres del ácido crisantémico, que poseen un significativo poder in-  
10 secticida, pero que son inocuos para los mamíferos, y que se pueden preparar a partir de materiales de que se dispone fácilmente, por un procedimiento sencillo, con bajos precios. En otras palabras, los presentes compuestos son ésteres tiazolidinometílicos del ácido crisantémico. Por tanto, es significa-  
15 tivo que las características de los presentes compuestos se parecen a las de la piretrina, cinerina y aletrina, aún cuando las unidades alcohólicas de los primeros son extremadamente sencillas en comparación con las de los últimos, y están com-  
puestas por átomos de carbono, hidrógeno, oxígeno, (azufre) y  
20 nitrógeno, a diferencia de las últimas, compuestas por carbono, hidrógeno y oxígeno.

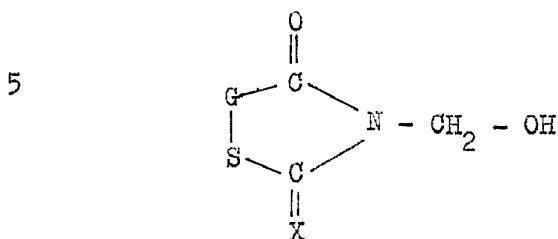
Así, la presente invención proporciona nuevos ésteres del ácido crisantémico que tienen la fórmula:



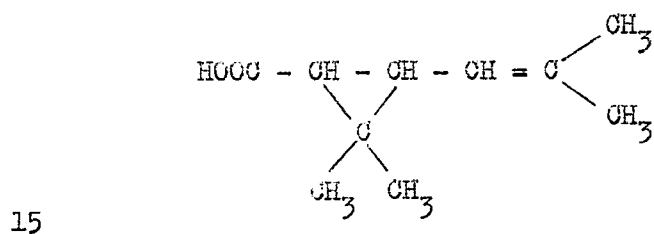
30 donde G y X tienen los mismos significados antes mencionados, y



proporciona un procedimiento para preparar tales compuestos, el cuál comprende esterificar un compuesto de tiazolidina, que tiene la fórmula general:



donde G y X tienen los mismos significados antes mencionados, con ácido crisantémico que tiene la fórmula:



según el método general de esterificación.

Los compuestos de tiazolidina empleados en la presente invención, en otras palabras, las N-metiloltiazolidinas ó 3-(hidroximetil)-tiazolidinas, se pueden preparar a partir de la tiazolidina correspondiente, según métodos bien conocidos por las personas versadas en la materia. Por ejemplo, se puede preparar 3-(hidroximetil)-tiazolidina por reacción de tiazolidina con formaldehído, o su polímero de bajo peso molecular, según las condiciones usuales de metilolación, en presencia o ausencia de un catalizador alcalino tal como hidróxido sódico y carbonato potásico, en un disolvente tal como agua, benceno y tolueno. Análogamente, se pueden preparar diversas 3-(hidroximetil)-tiazolidinas, como se expone en los ejemplos.

30 El ácido crisantémico empleado en la presente invención

316855

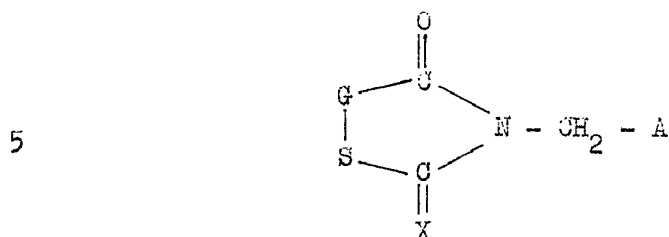


es la unidad ácida de la piretrina I, cinerina I y aletrina, y se puede sintetizar según el método conocido.

La reacción de esterificación de la presente invención se puede efectuar de varias formas. El compuesto de tiazolidina se puede calentar con el ácido crisantémico en presencia de un ácido fuerte, tal como ácido aromático sulfónico y sulfúrico, en un disolvente orgánico capaz de hervir acentrópicamente con el agua, eliminando así del sistema de reacción el agua formada en la esterificación. También se puede calentar con un éster alcohólico inferior del ácido crisantémico, en presencia de un catalizador básico tal como sodio, potasio, alcoholato sódico y alcoholato potásico, para eliminar así continuamente del sistema de reacción el alcohol inferior formado por la reacción de transesterificación. En tal caso son adecuados los ésteres metílico, etílico, n-propílico e isopropílico. En el método de esterificación más preferible, se puede tratar con el haluro de ácido crisantémico, en un disolvente orgánico, preferiblemente en presencia de un agente de deshidrohalogenación tal como piridina, trietilamina y otras aminas terciarias, con lo que la esterificación transcurre con aislamiento de una sal de ácido halohídrico al cabo de un corto período de tiempo. En este caso, el cloruro de ácido es el más preferible, aunque se pueden emplear el bromuro y yoduro. Además, se puede tratar a reflujo con el anhídrido de ácido crisantémico, en un disolvente inerte, durante varias horas, produciendo así el éster requerido y ácido crisantémico libre, recuperándose el último y convirtiéndose de nuevo en anhídrido, por tratamiento con, por ejemplo, anhídrido acético, para su reutilización. Como alternativa, el compuesto de tiazolidina se puede emplear para la esterificación



después de haberse convertido en la forma de haluro, que tiene la fórmula general:



donde G y X tienen los mismos significados antes mencionados, y A significa un átomo de halógeno. En este caso, el haluro se puede calentar con una sal de metal alcalino o amónica del ácido crisantémico, en un disolvente inerte, produciendo así el éster requerido, con aislamiento de una sal haluro de metal alcalino o amónica. Como alternativa, el haluro se puede calentar con el ácido libre, en un disolvente inerte, en presencia de un agente deshidrohalogenador tal como aminas terciarias. En la fórmula, A puede ser cloro, bromo y yodo, entre los cuales son preferibles y más prácticos los dos primeros. Como metales alcalinos se prefieren el sodio y el potasio.

Como es bien sabido, el ácido crisantémico comprende diversos estereoisómeros e isómeros ópticos. No es necesario decir que en el ácido y derivados del mismo, tal como aquí se describen, se incluyen sus isómeros.

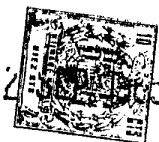
El procedimiento de la presente invención se describe con más detalle por referencia a los siguientes ejemplos, que sin embargo se destinan a fines de ilustración, y no de limitación.

#### Ejemplos 1 a 21

##### Método A, empleando cloruro de ácido

Se mezclaron 0,02 moles de una 3-hidroximetiltiazolina con 0,03 moles de piridina seca y 20 ml de tolueno seco. Por otra parte se preparó otra solución mezclando 0,021 moles de

316855



cloruro de crisantemoilo y 10 ml de tolueno seco. Cuando se  
mezclaron ambas soluciones a una temperatura menor de 40°C, se  
inició una reacción exotérmica y se separaron cristales blancos  
de clorhidrato de piridina. La reacción se completó manteniendo  
5 la mezcla de reacción en un recipiente muy bien tapado, para  
que reposara durante la noche a temperatura ambiente. Después  
se lavó la mezcla sucesivamente con ácido clorhídrico al 5%,  
solución acuosa de carbonato sódico al 5%, y solución saturada  
de cloruro sódico, y se secó sobre sulfato de magnesio anhi-  
10 dro. Luego se purificó la mezcla de reacción haciéndola descen-  
der por una columna rellena con alúmina activa. Después de se-  
parar el tolueno por destilación a presión reducida, y de ex-  
pulsar además el tolueno restante a una presión muy reducida  
(0,01 mm Hg), se obtuvo un producto aceitoso viscoso, incoloro  
15 o amarillento pálido.

Método B, empleando anhídrido de ácido

Se mezclaron 0,02 moles de una 3-hidroximetiltiazolidina  
con 0,02 moles de anhídrido de ácido crisantémico y 30 ml de  
20 tolueno seco, y se trató a reflujo durante 3 horas. Después  
de enfriada, la mezcla de reacción se trató con solución acuosa  
de carbonato sódico al 5%, para eliminar el ácido crisantémico  
obtenido como producto secundario, se lavó con solución acuosa  
saturada de cloruro sódico, y se secó sobre sulfato de magnesio  
25 anhidro. Después se efectuó un tratamiento similar al del mé-  
todo A, para obtener el éster producto.

Método C, empleando ácido

Se disolvieron en 40 ml de acetona seca 0,02 moles de una  
30 3-clorometiltiazolidina obtenida haciendo reaccionar 3-hidroxi-



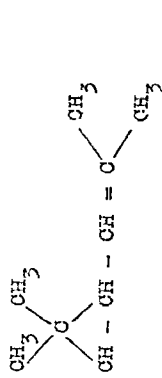
metiltiazolidina con cloruro de tionilo o tricloruro de fósforo, a temperatura ambiente, y 0,02 moles de ácido crisantémico. Se añadieron a la mezcla, con agitación, gota a gota, 0,022 moles de trietilamina, y la mezcla se trató a refluxo durante 2 horas. Entretanto se separó clorhidrato de trietilamina. Después de completarse la reacción, se enfrió la mezcla y se separó la materia sólida por filtración. El filtrado se concentró a presión reducida. El residuo se disolvió en 30 ml de tolueno, se lavó sucesivamente con ácido clorhídrico al 5%, solución acuosa de carbonato sódico al 5% y solución saturada de cloruro sódico, y se secó sobre sulfato de magnesio anhidro. Después se efectuó un tratamiento similar al del método A, para obtener el éster producto.

Los resultados de los experimentos efectuados según el método general antes mencionado se exponen en las siguientes Tablas I y II.

316855

Tabla I

316855

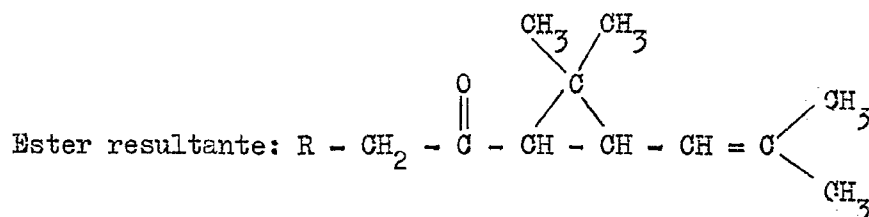


Ester resultante: R - CH<sub>2</sub> - C(=O) - CH - CH - CH = C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Ejemplo Nº	3-hidroximetiltiazolidinas usadas	Método de esterificación	R	Fórmula molecular	Índice de refracción	Rendimiento	C(%)	H(%)	N(%)	S(%)
1	3-hidroximetilrodanina	A		C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	n <sub>D</sub> <sup>28</sup> 1,5710	75 %	hall. 53,98 calc. 53,67	6,45 6,07	4,02 4,47	19,97 20,45
2	3-hidroximetil-5-metilrodanina	A		C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	n <sub>D</sub> <sup>30</sup> 1,5447	70 %	hall. 55,60 calc. 55,05	6,73 6,42	3,91 4,28	19,29 19,57
3	3-hidroximetil-5-etilrodanina	B		C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	n <sub>D</sub> <sup>31</sup> 1,5405	80 %	hall. 56,81 calc. 56,30	7,00 6,74	3,87 4,10	19,08 18,77
4	3-hidroximetil-5-propilrodanina	A		n.C <sub>17</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	n <sub>D</sub> <sup>31</sup> 1,5380	82 %	hall. 57,69 calc. 57,46	7,34 7,04	3,62 3,94	17,68 18,03
5	3-hidroximetil-5-isopropilrodanina	A		i.C <sub>17</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	n <sub>D</sub> <sup>31</sup> 1,5373	83 %	hall. 57,61 calc. 57,46	7,37 7,04	3,70 3,94	17,58 18,03
6	3-hidroximetil-5-butilrodanina	A		n.C <sub>18</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	n <sub>D</sub> <sup>32</sup> 1,5321	82 %	hall. 58,97 calc. 58,54	7,56 7,32	3,41 3,79	17,18 17,34
7	3-hidroximetil-2,4-dioxotiazolidina (usada después de cloración)	C		C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>4</sub> S	n <sub>D</sub> <sup>30</sup> 1,5230	77 %	hall. 57,03 calc. 56,57	6,71 6,40	4,40 4,71	10,35 10,77

<u>Ejemplo Nº</u>	<u>3-hidroximetiltiazolidinas usadas</u>	<u>Método de esterificación</u>	<u>R</u>
1	3-hidroximetilrodanina	A	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CO} \\   \\ \text{S} - \text{CS}' \end{array}$
2	3-hidroximetil-5-metil-rodanina	A	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-} \\   \\ \text{S} - \end{array}$
3	3-hidroximetil-5-etil-rodanina	B	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{CH-} \\   \\ \text{S} - \end{array}$
4	3-hidroximetil-5-propil-rodanina	A	$\begin{array}{c} \text{n}\cdot\text{C}_3\text{H}_7\text{-} \\   \\ \text{S} - \end{array}$
5	3-hidroximetil-5-isopropil-rodanina	A	$\begin{array}{c} \text{i}\cdot\text{C}_3\text{H}_7\text{-} \\   \\ \text{S} - \end{array}$
6	3-hidroximetil-5-butil-rodanina	A	$\begin{array}{c} \text{n}\cdot\text{C}_4\text{H}_9\text{-} \\   \\ \text{S} - \end{array}$
7	3-hidroximetil-2,4-dioxotiazolidina (usada después de cloración)	C	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CO} \\   \quad \diagdown \\ \text{S} - \text{CO} \end{array}$

316855



<u>R</u>	<u>Fórmula molecular</u>	<u>Indice de refracción</u>	<u>Rendimiento</u>	<u>C(%)</u>	<u>H(%)</u>	<u>N(%)</u>	<u>S(%)</u>
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CO} \\   \quad \diagdown \\ \text{S} - \text{CS} \quad \text{N} - \end{array}$	$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{S}_2$	$n_D^{28}$ 1,5710	75 %	hall. 53,98 calc. 53,67	6,45 6,07	4,09 4,47	19,97 20,45
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CO} \\   \quad \diagdown \\ \text{S} - \text{CS} \quad \text{N} - \end{array}$	$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{S}_2$	$n_D^{30}$ 1,5447	70 %	hall. 55,60 calc. 55,05	6,73 6,42	3,91 4,28	19,29 19,57
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 - \text{CH} - \text{CO} \\   \quad \diagdown \\ \text{S} - \text{CS} \quad \text{N} - \end{array}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{S}_2$	$n_D^{31}$ 1,5405	80 %	hall. 56,81 calc. 56,30	7,00 6,74	3,87 4,10	19,08 18,77
$\begin{array}{c} n\text{-C}_3\text{H}_7 - \text{CH} - \text{CO} \\   \quad \diagdown \\ \text{S} - \text{CS} \quad \text{N} - \end{array}$	$\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{NO}_3\text{S}_2$	$n_D^{31}$ 1,5380	82 %	hall. 57,69 calc. 57,46	7,34 7,04	3,62 3,94	17,68 18,03
$\begin{array}{c} i\text{-C}_3\text{H}_7 - \text{CH} - \text{CO} \\   \quad \diagdown \\ \text{S} - \text{CS} \quad \text{N} - \end{array}$	$\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{NO}_3\text{S}_2$	$n_D^{31}$ 1,5373	83 %	hall. 57,61 calc. 57,46	7,37 7,04	3,70 3,94	17,58 18,03
$\begin{array}{c} n\text{-C}_4\text{H}_9 - \text{CH} - \text{CO} \\   \quad \diagdown \\ \text{S} - \text{CS} \quad \text{N} - \end{array}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{NO}_3\text{S}_2$	$n_D^{32}$ 1,5321	82 %	hall. 58,97 calc. 58,54	7,56 7,32	3,41 3,79	17,18 17,34
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CO} \\   \quad \diagdown \\ \text{S} - \text{CO} \quad \text{N} - \end{array}$	$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_4\text{S}$	$n_D^{30}$ 1,5230	77 %	hall. 57,03 calc. 56,57	6,71 6,40	4,40 4,71	10,35 10,77



316855

316855

Tabla I (Continuación)

8	3-hidroximetil-5-metil-2,4-dioxotiazolidina	A	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}-\text{CO} \\   \\ \text{S} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_4 \\ \text{S} \end{array}$	$n_D^{21}$ 1,5130	79 %	hall. 58,22 calc. 57,88	7,16 6,75	4,29 4,50	10,02 10,29
9	3-hidroximetil-5-etil-2,4-dioxotiazolidina	A	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{CH}-\text{CO} \\   \\ \text{S} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}_4 \\ \text{S} \end{array}$	$n_D^{21}$ 1,5211	85 %	hall. 60,32 calc. 59,08	7,60 7,08	3,97 4,31	9,51 9,87
10	3-hidroximetil-5-isopropil-2,4-dioxotiazolidina	A	$\begin{array}{c} \text{1} \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \\   \\ \text{CH}-\text{CO} \\   \\ \text{S} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{NO}_4 \\ \text{S} \end{array}$	$n_D^{30}$ 1,5101	83 %	hall. 60,50 calc. 60,18	7,61 7,39	4,52 4,13	9,03 9,44
11	3-hidroximetil-5-butil-2,4-dioxotiazolidina	A	$\begin{array}{c} \text{n} \cdot \text{C}_4\text{H}_9 \\   \\ \text{CH}-\text{CO} \\   \\ \text{S} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{NO}_4 \\ \text{S} \end{array}$	$n_D^{21}$ 1,5046	85 %	hall. 62,03 calc. 61,76	7,91 7,65	3,88 3,97	8,69 9,07

(Nota: hall. = hallado; calc. = calculado)

16 B...

316855

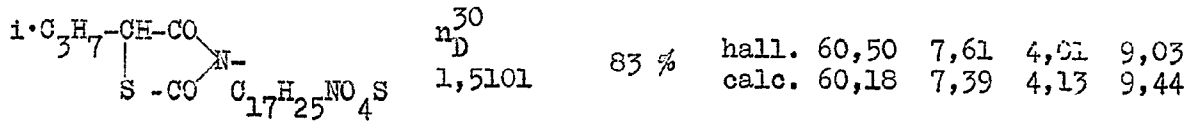
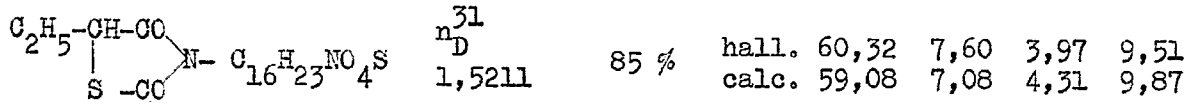
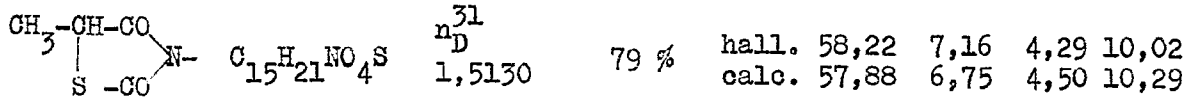
Tabla I (Continuación)

8	3-hidroximetil-5-metil-2,4-dioxotiazolidina	A	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{C} \\   \\ \text{S} - \end{array}$
9	3-hidroximetil-5-etil-2,4-dioxotiazolidina	A	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}- \\   \\ \text{S} - \end{array}$
10	3-hidroximetil-5-isopropil-2,4-dioxotiazolidina	A	$\begin{array}{c} i\cdot\text{C}_3\text{H}_7-\text{C} \\   \\ \text{S} - \end{array}$
11	3-hidroximetil-5-butil-2,4-dioxotiazolidina	A	$\begin{array}{c} n\cdot\text{C}_4\text{H}_9-\text{C} \\   \\ \text{S} - \end{array}$

(No



316855



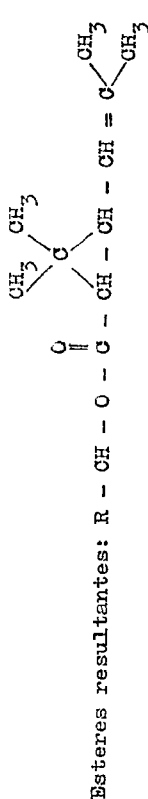
(Nota: hall. = hallado; calc. = calculado)

10 Bc

316855



Tabla II



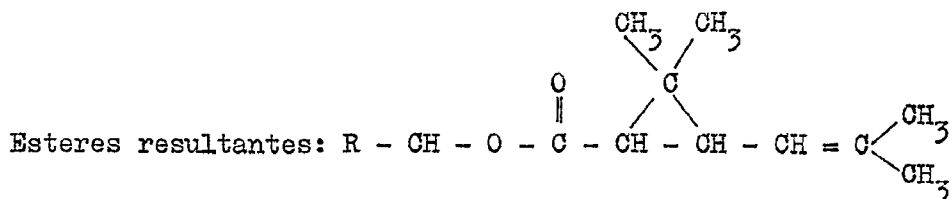
Ejemplo N°	Método de esterificación	R	Fórmula molecular	Índice de refracción	Rendimiento	Análisis elemental			
						C(%)	H(%)	N(%)	S(%)
12	3-hidroximetiltiazolidina usada	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CO})-\text{N}-\text{S}-\text{CS}$	C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,5905	78 % hall. calc.	58,20 57,79	6,84 6,52	3,66 3,97	17,91 18,13
13	3-hidroximetil-5-(1-metilpropilidén)-2-tio-4-oxotiazolidina	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{C}=\text{C}(\text{CO})-\text{N}-\text{S}-\text{CS}$	C <sub>18</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,5840	80 % hall. calc.	59,25 58,86	7,16 6,81	3,52 3,81	17,12 17,44
14	3-hidroximetil-5-(1-etilpropilidén)-2-tio-4-oxotiazolidina	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}(\text{CO})-\text{N}-\text{S}-\text{CS}$	C <sub>19</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,5793	70 % hall. calc.	60,19 59,84	7,37 7,09	3,30 3,67	16,41 16,80
15	3-hidroximetil-5-etilidén-2-tio-4-oxotiazolidina	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CO})-\text{N}-\text{S}-\text{CS}$	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,5840	75 % hall. calc.	56,97 56,64	6,50 6,19	3,99 4,13	18,49 18,88
16	3-hidroximetil-5-propilidén-2-tio-4-oxotiazolidina	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{C}(\text{CO})-\text{N}-\text{S}-\text{CS}$	C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,5792	70 % hall. calc.	58,02 57,79	6,72 6,52	3,73 3,97	17,67 18,13
17	3-hidroximetil-5-isopropilidén-2,4-dioxotiazolidina	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CO})-\text{N}-\text{S}-\text{CO}$	C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>4</sub> S	n <sub>D</sub> <sup>21</sup> 1,5339	86 % hall. calc.	60,62 60,53	7,02 6,82	3,97 4,15	9,22 9,50
18	3-hidroximetil-5-(1-metilpropilidén)-2,4-dioxotiazolidina	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{C}=\text{C}(\text{CO})-\text{N}-\text{S}-\text{CO}$	C <sub>18</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>4</sub> S	n <sub>D</sub> <sup>21</sup> 1,5304	82 % hall. calc.	61,89 61,54	7,51 7,12	3,73 3,99	8,80 9,12

11/11/11

Tabla II

<u>Ejemplo Nº</u>	<u>3-hidroximetiltiazolidina usada</u>	<u>Método de esterificación</u>	<u>R</u>
12	3-hidroximetil-5-isopropilidén-2-tio-4-oxotiazolidina	A	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}$
13	3-hidroximetil-5-(1-metilpropilidén)-2-tio-4-oxotiazolidina	A	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \begin{array}{l}   \\ \text{S} \end{array}$
14	3-hidroximetil-5-(1-etilpropilidén)-2-tio-4-oxotiazolidina	B	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}$
15	3-hidroximetil-5-etilidén-2-tio-4-oxotiazolidina	A	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}=\text{C} \\   \\ \text{S} \end{array}$
16	3-hidroximetil-5-propilidén-2-tio-4-oxotiazolidina	B	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{C} \\   \\ \text{S} \end{array}$
17	3-hidroximetil-5-isopropilidén-2,4-dioxotiazolidina	A	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}$
18	3-hidroximetil-5-(1-metilpropilidén)-2,4-dioxotiazolidina	A	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \begin{array}{l}   \\ \text{S} \end{array}$

316855



R	Fórmula molecular	Índice de refracción	Rendimiento	Análisis elemental			
				C(%)	H(%)	N(%)	S(%)
$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}-\text{CO} \\   \\ \text{S}-\text{CS} \end{array} \text{N}-$	C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	n <sub>D</sub> <sup>28,5</sup> 1,5905	78 %	hall. 58,20 calc. 57,79	6,84 6,52	3,66 3,97	17,91 18,13
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}=\text{C}-\text{CO} \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{N}-$	C <sub>18</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	n <sub>D</sub> <sup>30</sup> 1,5840	80 %	hall. 59,25 calc. 58,86	7,16 6,81	3,52 3,81	17,12 17,44
$\begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}-\text{CO} \\   \\ \text{S}-\text{CS} \end{array} \text{N}-$	C <sub>19</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	n <sub>D</sub> <sup>32</sup> 1,5793	70 %	hall. 60,19 calc. 59,84	7,37 7,09	3,30 3,67	16,41 16,80
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}=\text{C}-\text{CO} \\   \\ \text{S}-\text{CS} \end{array} \text{N}-$	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	n <sub>D</sub> <sup>33</sup> 1,5840	75 %	hall. 56,97 calc. 56,64	6,50 6,19	3,99 4,13	18,49 18,88
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{C}-\text{CO} \\   \\ \text{S}-\text{CS} \end{array} \text{N}-$	C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	n <sub>D</sub> <sup>33</sup> 1,5792	70 %	hall. 58,02 calc. 57,79	6,72 6,52	3,73 3,97	17,67 18,13
$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}-\text{CO} \\   \\ \text{S}-\text{CO} \end{array} \text{N}-$	C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>4</sub> S	n <sub>D</sub> <sup>31</sup> 1,5339	86 %	hall. 60,62 calc. 60,53	7,02 6,82	3,97 4,15	9,22 9,50
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}=\text{C}-\text{CO} \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{N}-$	C <sub>18</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>4</sub> S	n <sub>D</sub> <sup>31</sup> 1,5304	82 %	hall. 61,89 calc. 61,54	7,51 7,12	3,73 3,99	8,80 9,12

1175



316855

Tabla II (Continuación)

19	3-hidroximetil-5-(1-metilpropilidén)-2,4-dioxotiazolidina (usada después de clorada)	C	$(C_2H_5)_2C=O-CO$ 	$C_{19}H_{27}NO_4$	$n_D^{32}$ 1,5263	71 %	hall. 62,90 calc. 62,47	7,69 7,40	3,51 3,84	8,41 8,77
20	3-hidroximetil-5-etilidén-2,4-dioxotiazolidina	A	$CH_3CH_2CH=O-CO$ 	$C_{16}H_{21}NO_4$	$n_D^{31}$ 1,5294	77 %	hall. 59,93 calc. 59,44	6,92 6,50	3,98 4,33	9,72 9,91
21	3-hidroximetil-5-n-propilidén-2,4-dioxotiazolidina	A	$C_2H_5CH=O-CO$ 	$C_{17}H_{23}NO_4$	$n_D^{31}$ 1,5247	75 %	hall. 60,92 calc. 60,53	7,12 6,82	3,81 4,15	9,18 9,50

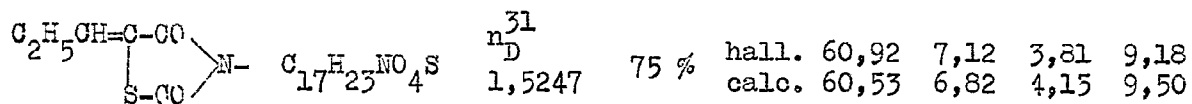
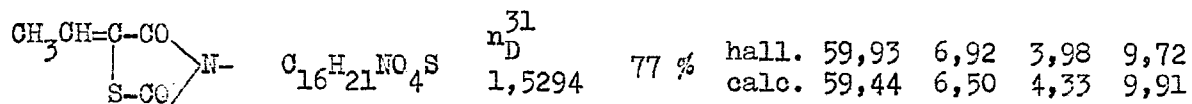
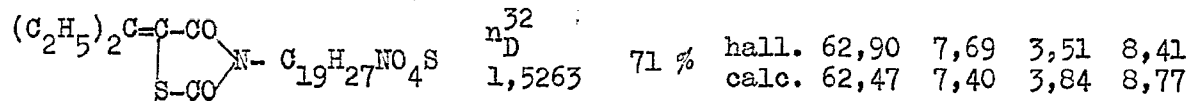
(Nota: hall. = hallado; calc. = calculado)

Tabla II (Continuación)

19	3-hidroximetil-5-(1-metilpropilidén)-2,4-dioxotiazolidina (usada después de clorada)	C	$(C_2H_5)_2$
20	3-hidroximetil-5-etilidén-2,4-dioxotiazolidina	A	$\begin{array}{c} CH_3CH=C \\   \\ S \end{array}$
21	3-hidroximetil-5-n-propilidén-2,4-dioxotiazolidina	A	$\begin{array}{c} C_2H_5CH=C \\   \\ S \end{array}$

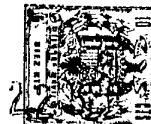
ción)

316855



(Nota: hall. = hallado; calc. = calculado)

316855



Como se ha mencionado antes, los presentes ésteres poseen un poder insecticida superior, y presentan rápido efecto de abatimiento y excelente efecto de destrucción sobre, por ejemplo, moscas domésticas, mosquitos, cucarachas. Además, estos ésteres son especialmente útiles para fines sanitarios y domésticos, debido a su rápida eficacia e inocuidad. Los presentes ésteres se emplean convenientemente para la preparación de composiciones insecticidas que tienen amplio uso, junto con bajo coste.

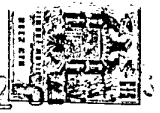
10 Para la formulación de la composición insecticida que contiene el presente compuesto como ingrediente esencial, se puede formular una solución en aceite, concentrado emulsificable, polvo humedecible, polvo, aerosol, espiral para mosquitos (dispositivo de incienso para quemar, para repeler a los mos-

15 quitos), cebo y otras preparaciones, usando los vehículos, diluyentes o agentes auxiliares que se emplean generalmente, según el método conocido por las personas versadas en la materia para los casos de formulación de extracto de piretro y de aletrina.

20 Si se desea, los presentes ésteres se pueden usar para la preparación de las composiciones insecticidas en combinación con otro componente insecticida, tal como un piretroide, por ejemplo extracto de piretro y aletrina, compuestos de organocloro y organo-fósforo, agentes sinérgicos del piretroide,

25 por ejemplo butóxido de piperonilo, sulfóxido de piperonilo, éter beta-butoxi-beta'-tiocianodietílico, y similares. Por combinación con tales otros ingredientes, las presentes composiciones insecticidas se pueden adaptar a usos más amplios con mayor efecto.

30 Los presentes ésteres se pueden mezclar con al menos uno

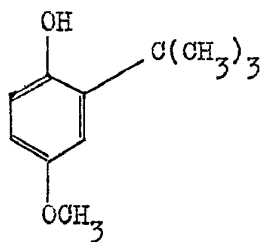


de los compuestos piretrina, aletrina, tiofosfato de O,O-di-  
 metil-O-(3-metil-4-nitrofenilo), "Malathion" (nombre registrado),  
 diazinona, dimetoato, gamma-BHC, y otros, para producir una  
 composición pesticida que posee gran actividad insecticida  
 5 con rápida eficacia. En tales casos, los dos componentes se  
 pueden mezclar en amplio intervalo de proporciones, por ejemplo  
 en relaciones de 0,05:1 hasta 1:0,05, en peso del éster respec-  
 to a otro componente insecticida.

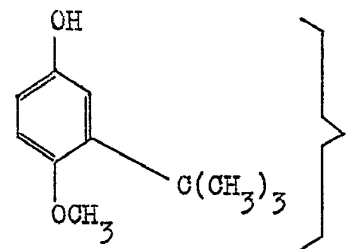
Los presentes ésteres son relativamente estables. Sin  
 10 embargo, si se pretende almacenar los presentes ésteres bajo  
 condiciones duras, durante largos períodos de tiempo, se puede  
 añadir preferiblemente una pequeña cantidad de un estabilizador,  
 por ejemplo compuestos de alcohilfenol tales como los que tie-  
 nen las fórmulas:

15

1.

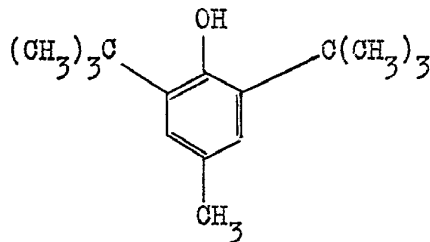


que contiene

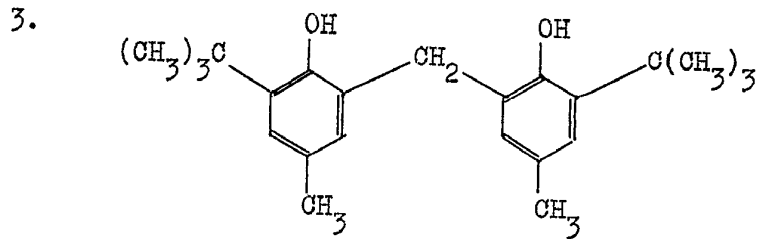
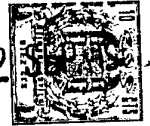


20

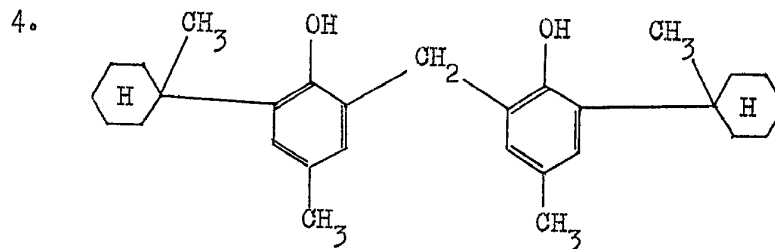
2.



25



5



10

La cantidad de estabilizador, si se añade, puede ser menor de 1 % en peso, sobre el éster presente, corrientemente de 1 a 0,1%.

15 Los siguientes son ejemplos de composiciones insecticidas que contienen los ésteres de ácido ciclopropanocarboxílico según la presente invención, y de sus actividades insecticidas. Las partes son en peso.

20

Ejemplos 22 a 42

Un compuesto de la presente invención, que se muestra más adelante, se incorporó en una preparación de aceite, usando queroseno refinado (en el caso de algunos compuestos se añade al mismo una pequeña cantidad de xileno). Haciendo uso del aparato de mesa giratoria de Campbell (Campbell, F.L., Sullivan, W.N., Soap and Paint Chemicals, vol. 14, nº 6, pág. 119, 1938) se pulverizaron 5 ml de la preparación de aceite, en 10 seg. Después de 20 seg se abre el cierre y se exponen durante 10 min a la niebla pulverizada unas moscas domésticas adultas (un grupo de aproximadamente 100). Después se transfieren las mos-

30

316855 27



cas domésticas a una jaula de observación, y se calculan los números de abatimiento en ese momento, y de mortalidad después de 24 horas.

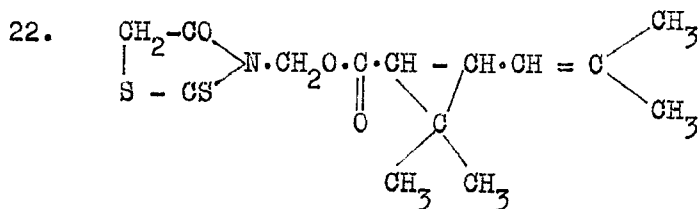
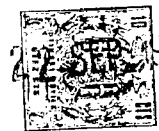
# 316855



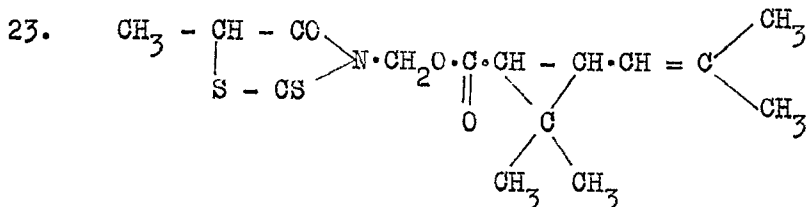
Tabla III

<u>Ejemplo</u> <u>nº</u>	<u>Concentración de</u> <u>ingrediente efi-</u> <u>caz (%)</u>	<u>Relación de abati-</u> <u>miento después de</u> <u>10 min (%)</u> ^	<u>Mortalidad des-</u> <u>pués de 24 horas</u> <u>(%)</u>	
5	22	1,0	100	92,5
	23	1,0	100	98,3
	24	1,0	100	96,4
	25	1,0	Aprox. 90	65,3
	26	1,0	100	81,5
	10	27	1,0	Aprox. 90
28		0,5	100	89,5
29		0,5	100	92,0
30		0,5	100	86,5
31		1,0	100	68,1
15		32	1,0	Aprox. 80
	33	1,0	100	96,1
	34	1,0	100	80,6
	35	1,0	Aprox. 80	55,7
	36	1,0	100	68,4
	20	37	1,0	100
38		0,25	100	90,3
39		0,5	100	97,6
40		0,5	100	81,3
41		1,0	100	80,5
25		42	1,0	100

^ En la tabla anterior, los ingredientes eficaces son los siguientes:

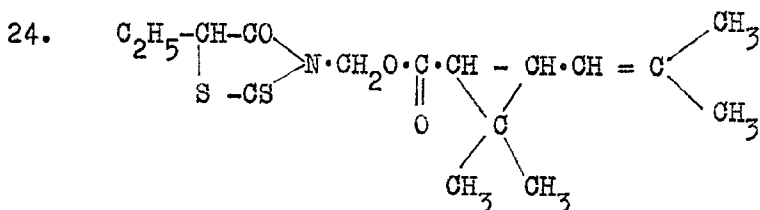


5 3-crisantemoximetilrodanina



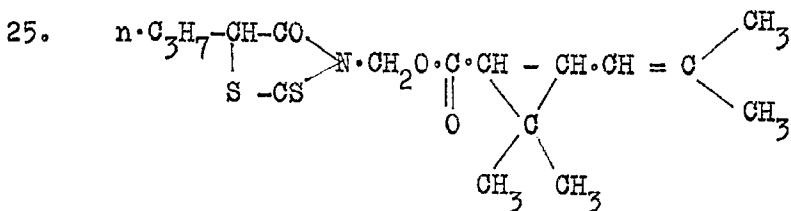
10

3-crisantemoximetil-5-metilrodanina



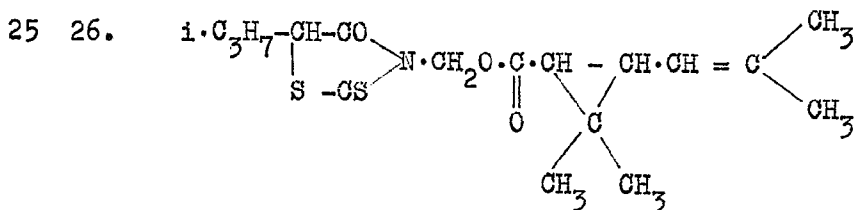
15

3-crisantemoximetil-5-etilrodanina



20

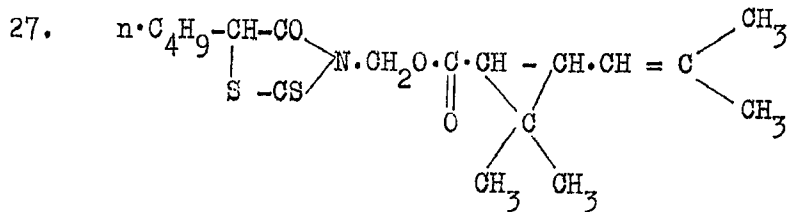
3-crisantemoximetil-5-propilrodanina



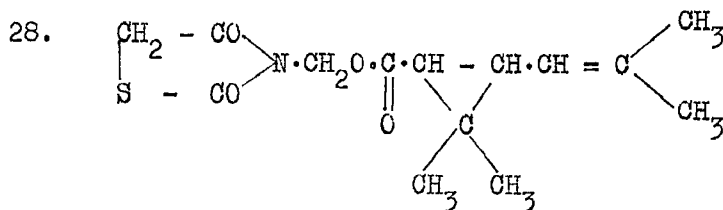
30

3-crisantemoximetil-5-isopropilrodanina

316855

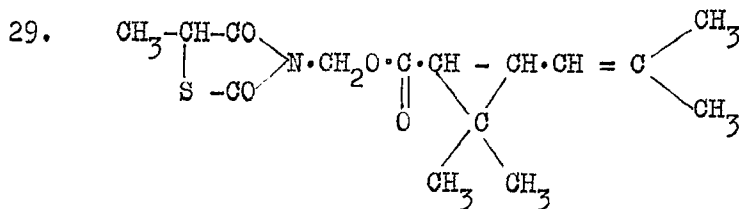


5 3-crisantemoximetil-5-butilrodanina



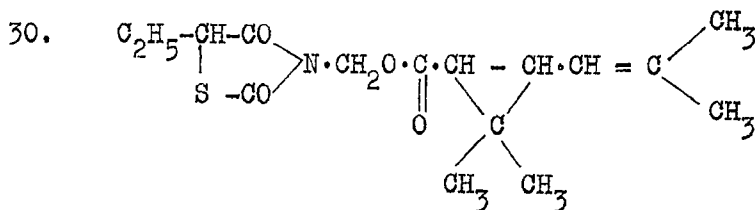
10

3-crisantemoximetil-2,4-dioxotiazolidina



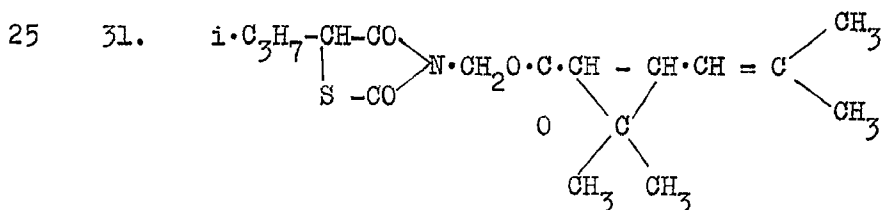
15

3-crisantemoximetil-5-metil-2,4-dioxotiazolidina



20

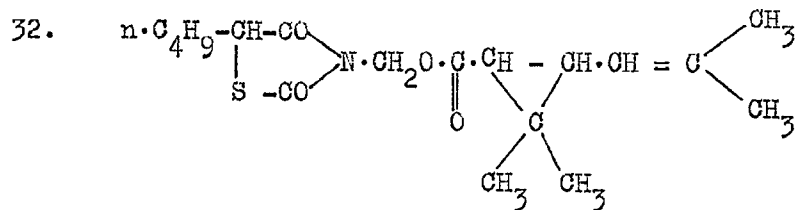
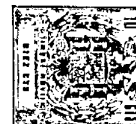
3-crisantemoximetil-5-etil-2,4-dioxotiazolidina



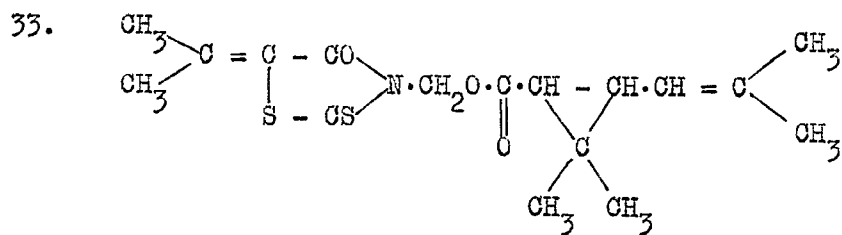
25

3-crisantemoximetil-5-isopropil-2,4-dioxotiazolidina

30

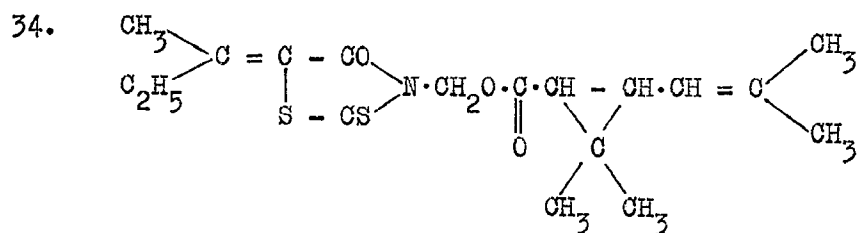


5 3-crisantemoximetil-5-butil-2,4-dioxotiazolidina



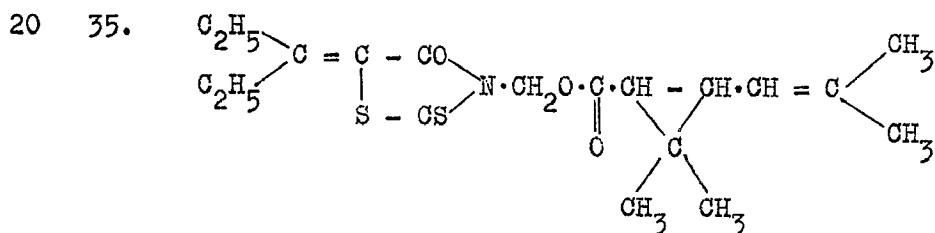
10

3-crisantemoximetil-5-isopropilidén-2-tio-4-oxotiazolidina



15

3-crisantemoximetil-5-(1-metil-n-propilidén)-2-tio-4-oxotiazolidina

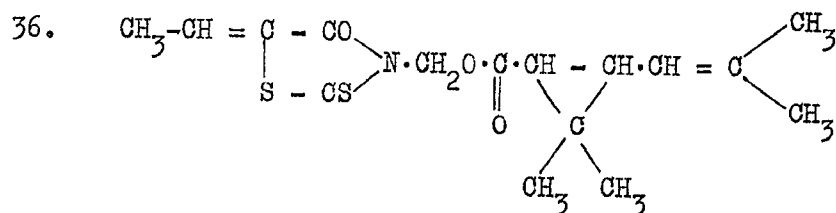
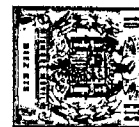


20

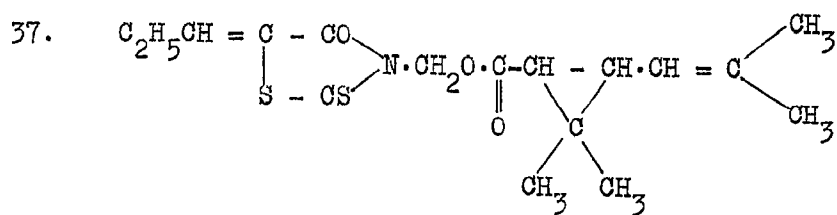
3-crisantemoximetil-5-(1-etilpropilidén)-2-tio-4-oxotiazolidina

25

316855

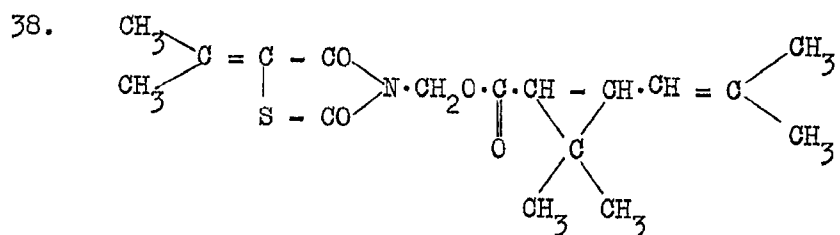


5 3-crisantemoximetil-5-etilidén-2-tio-4-oxotiazolidina



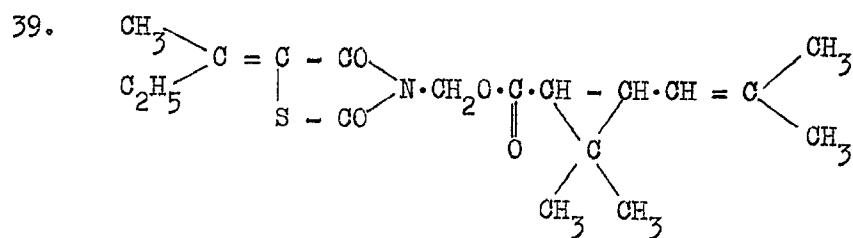
10

3-crisantemoximetil-5-propilidén-2-tio-4-oxotiazolidina



15

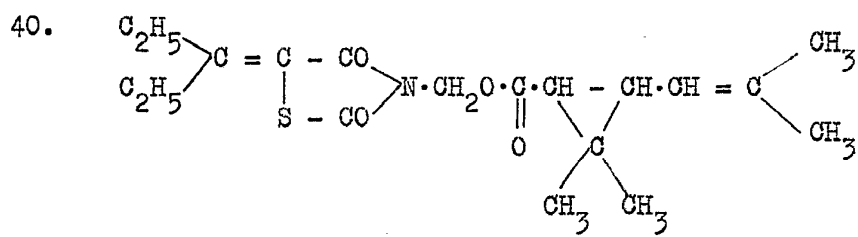
3-crisantemoximetil-5-isopropilidén-2,4-dioxotiazolidina



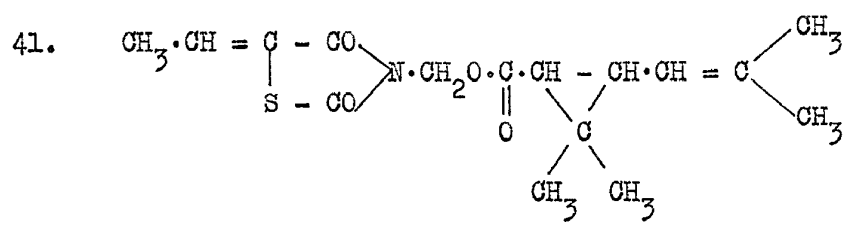
20

3-crisantemoximetil-5-(1-metil-n-propilidén)-2,4-dioxotiazolidina

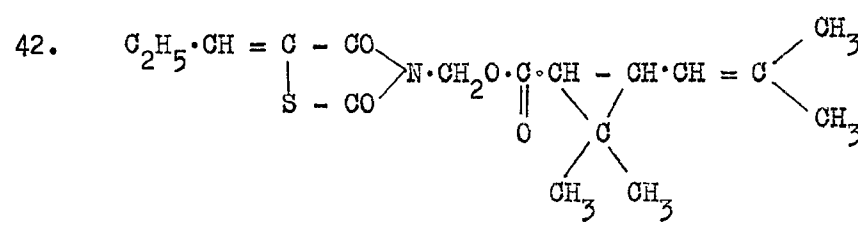
25



5 3-crisantemoximetil-5-(1-metil-n-propilidén)-2,4-dioxotiazolidina



10 3-crisantemoximetil-5-etilidén-2,4-dioxotiazolidina



15 3-crisantemoximetil-5-propilidén-2,4-dioxotiazolidina

20

Ejemplo 43

Se mezclaron, en este orden, 10 partes de 3-crisantemoxime-  
 tilrodanina, 10 partes de Sorpol SM-200 (nombre registrado de un  
 agente tensoactivo fabricado por Toho Chemical Co. Ltd.) y 80  
 25 partes de xileno, y se disolvieron, con agitación, para producir  
 un concentrado emulsificable.

Se liberaron moscas domésticas adultas (un grupo de aproxi-  
 madamente 50) en un plato Petri alto, que luego se cerró con una  
 tapa de tela metálica y se situó en el fondo de una torre de se-  
 30 dimentación. Se pulverizaron hacia arriba 10 ml de la solución

316855



22 SEP 1963

del aceite antes mencionado, diluidos 10 veces con agua, a una presión de 1,36 atm. Después de 20 seg se abrió el cierre y se expusieron las moscas domésticas a la niebla descendente, durante 10 min, se retiraron, y se situaron en un recinto mantenido a una temperatura de 27°C. La mortalidad fué del 80,5% después de 20 horas.

#### Ejemplo 44

Se disolvieron 2 partes de 3-crisantemoximetil-5-metilrodanina en 20 partes de acetona, y se añadieron a las mismas 98 partes de talco de 74 micras. Tras haberse agitado y mezclado suficientemente en un mortero, la mezcla se liberó de acetona por evaporación, para producir polvo.

Se liberaron moscas domésticas (un grupo de aproximadamente 50) en un plato Petri alto, que luego se cerró con una tapa de tela metálica y se situó en el fondo de una torre de sedimentación: Se diseminó en sentido ascendente 1 g del polvo antes mencionado, a una presión de 1,36 atm. Después de 10 seg se abrió el cierre, y se expusieron las moscas durante 10 min al polvo descendente, se retiraron, y se mantuvieron en un recinto mantenido a una temperatura de 27°C. La mortalidad fué del 97,6% después de 20 horas.

#### Ejemplo 45

Se disolvieron 1,5 g de 3-crisantemoximetil-5-metil-2,4-dioxotiazolidina en 30 ml de acetona, y la solución se agitó y mezcló con 98,5 g de un vehículo para espiral para mosquitos (una mezcla de polvo tabú y pulpa de piretro en proporción 2:3 en peso). Después de evaporar la acetona se añadieron 100 ml de agua a la mezcla, y se amasó la mezcla. La mezcla suficien-



temente amasada se moldeó y secó, con lo que se obtuvieron espirales para mosquitos que contenían 1,5% de ingrediente eficaz.

Se liberaron aproximadamente 30 mosquitos domésticos del norte (adultos) en una caja de vidrio de 70 cm<sup>3</sup>, se mantuvo horizontalmente 1 g de la anterior espiral para mosquitos, en un soporte de espiral para mosquitos en el centro del fondo de la caja, se encendieron ambos extremos de la espiral para mosquitos, y se contó el número de abatimiento de mosquitos. El resultado fué el siguiente:

Relación de abatimiento de mosquitos domésticos del norte, en relación con el lapso de tiempo (%)					
	<u>3 min</u>	<u>6 min</u>	<u>12 min</u>	<u>24 min</u>	<u>48 min</u>
15 Espiral para mosquitos que contiene 1,5% de la composición de la presente invención	4,9	15,1	49,4	93,4	96,9

#### Ejemplo 46

Se disolvieron 0,5 partes de 3-crisantemoximetil-5-etil-2,4-dioxotiazolidina en 2 partes de xileno, y se añadió queroseno refinado para llevar el volumen a un total de 100 ml, con lo que se obtuvo una preparación al 0,5% en peso en aceite.

Se liberaron aproximadamente 30 moscas domésticas (adultas) en una caja de vidrio de 70 cm<sup>3</sup>, se pulverizaron uniformemente con un atomizador 0,3 ml de la antes mencionada preparación en aceite, en el espacio de la caja, y se observó el número de abatimiento de moscas domésticas en relación con el lapso de tiempo. El resultado se muestra de la forma siguiente:

316855



Relación de abatimiento de moscas domésticas en relación con el lapso de tiempo (%)

		<u>30 seg</u>	<u>1 min</u>	<u>2 min</u>	<u>4 min</u>	<u>8 min</u>	<u>11 min</u> <u>20 seg</u>
	Composición de la presente invención	0	3,9	25,4	43,9	59,7	78,5
5	Preparación de aceite que contiene 3% de aletrina	0	7,7	24,9	53,6	65,1	76,7

Ejemplo 47

10 De forma análoga a la descrita en el Ejemplo 43, se preparó y usó un concentrado emulsificable al 10%, que contenía 3-crisantemoximetil-5-isopropilidén-2-tio-4-oxotiazolidina. La mortalidad después de 20 horas fué del 88,0%.

Ejemplo 48

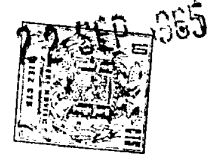
15 De forma similar a la descrita en el Ejemplo 44, se preparó y ensayó una preparación en polvo que contenía 2% de 3-crisantemoximetil-5-etilidén-2-tio-4-oxotiazolidina. La mortalidad después de 20 horas fué del 90,6%.

Ejemplo 49

20 De forma similar a la descrita en el Ejemplo 46, se preparó y ensayó una preparación en aceite, al 0,3%, que contenía 3-crisantemoximetil-5-isopropilidén-2,4-dioxotiazolidina. El  
25 resultado se muestra de la siguiente forma:

Relación de abatimiento de moscas domésticas según el lapso de tiempo (%)

		<u>30 seg</u>	<u>1 min</u>	<u>2 min</u>	<u>4 min</u>	<u>8 min</u>	<u>11 min</u> <u>20 seg</u>
	Composición de la presente invención	0	2,8	28,0	54,9	75,1	78,9
30	Preparación de aceite con 0,3% de aletrina	0	7,7	38,5	53,9	69,4	84,6

Ejemplo 50

De forma similar a la descrita en el Ejemplo 45, se preparó y ensayó una espiral para mosquitos, al 1,5%, que contenía

5 3-crisantemoximetil-5-isopropilidén-2,4-dioxotiazolidina.

Espiras para mosquitos de la presente invención	Relación de abatimiento de mosquitos domésticos del norte en relación con el lapso de tiempo (%)			
	<u>3 min</u>	<u>6 min</u>	<u>12 min</u>	<u>24 min</u>
	4,3	18,7	63,8	94,8

10

Ejemplo 51

Se mezclaron 0,4 partes de 3-crisantemoximetil-5-(1-metil-n-propilidén)-2,4-dioxotiazolidina, 2 partes de butóxido de piperonilo, 6,3 partes de xileno y 6,3 partes de queroseno re-

15 finado, y se cargaron en un recipiente de aerosol. Después de fijar una válvula, se cargaron a presión 85 partes de un agente propulsor (por ejemplo freón, cloruro de vinilo monómero, gas licuado de petróleo, o similares), para producir un aerosol.

Se liberaron aproximadamente 30 moscas domésticas (adultas)

20 en una caja de vidrio de 70 cm<sup>3</sup>, se pulverizó durante 1 seg el antes mencionado aerosol en el espacio de la caja (la cantidad de ingrediente activo fué de aproximadamente 0,6 g), y se contó el número de abatimiento de las moscas domésticas. El resultado fué el siguiente:

Composición de la presente invención	Relación de abatimiento de moscas domésticas en relación con el lapso de tiempo (%)					
	<u>30 seg</u>	<u>1 min</u>	<u>2 min</u>	<u>4 min</u>	<u>8 min</u>	<u>11 min 20 seg</u>
	1,5	12,6	37,3	64,2	86,0	97,6

30

316855

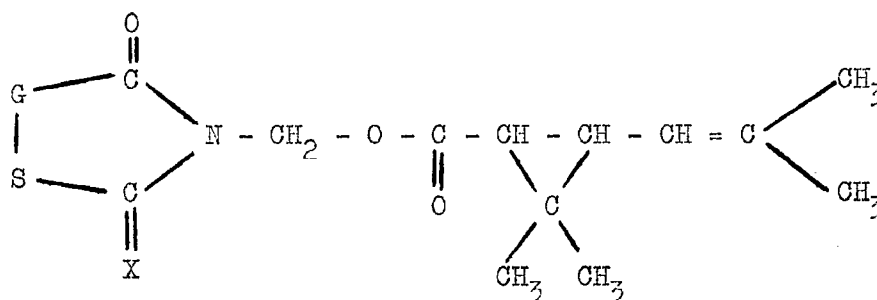


Esta solicitud que corresponde a la presentada en Japón, el día 28 de Agosto de 1.964, bajo el Nº. 49.158/64, el día 29 de Agosto de 1.964, bajo el Nº. 49.119/64, el día 15 de Septiembre de 1.964, bajo el Nº. 52.950/64, y el día 15 de Septiembre de 1.964, bajo el Nº. 52.951/64, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Procedimiento para preparar ésteres de ácido crisantémico que tienen la fórmula general:



donde G representa un miembro seleccionado del grupo que consta de



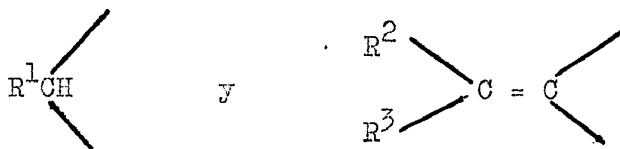
29.3.67.



316855

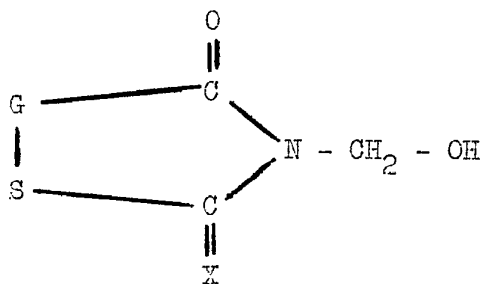


donde G representa un miembro seleccionado del grupo que consta de

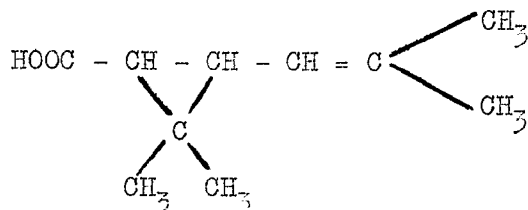


5 donde R<sup>1</sup> es un miembro seleccionado del grupo que consta de átomo de hidrógeno y radicales alcohilo inferior que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> representan, cada uno, un miembro seleccionado del grupo que consta de átomo de hidrógeno y radicales alcohilo inferior que tienen de 1 a 2 átomos de carbono; y X representa un miembro seleccionado del grupo que consta de átomos de oxígeno y azufre; el cual procedimiento comprende poner en contacto un compuesto de tiazolidina, que tiene la fórmula general:

10



donde G y X tienen los mismos significados antes mencionados, con un miembro seleccionado del grupo que consta de ácido crisantémico, que tiene la fórmula:



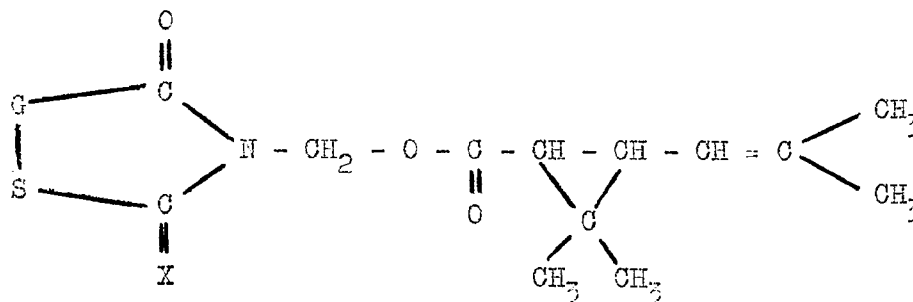
16 y un éster alcohólico inferior, un haluro de ácido y un anhídrido de ácido del mismo.

29.3.67.

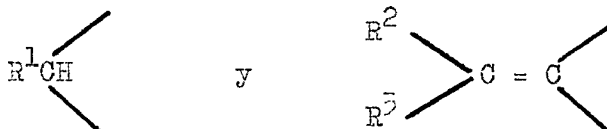
316855



3.- Procedimiento para preparar ésteres del ácido crisantémico que tienen la fórmula general:

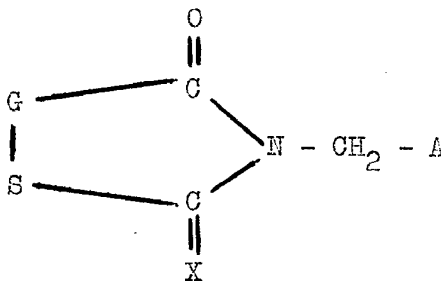


donde G representa un miembro seleccionado del grupo que consta de



5 donde R<sup>1</sup> es un miembro seleccionado del grupo que consta de átomo de hidrógeno y radicales alcohilo inferior que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> representan, cada uno, un miembro seleccionado del grupo que consta de átomo de hidrógeno y radicales alcohilo inferior que tie-

10 nen de 1 a 2 átomos de carbono; y X representa un miembro seleccionado del grupo que consta de átomos de oxígeno y azufre; el cual procedimiento comprende poner en contacto un compuesto de tiazolidina que tiene la fórmula general:



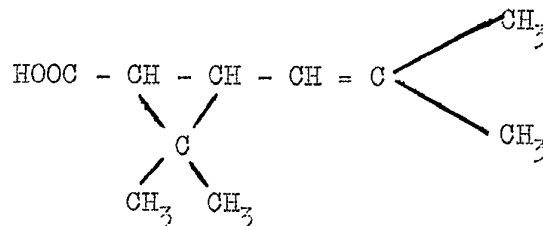
14 donde G y X tienen los mismos significados antes menciona

29.3.67.

316855

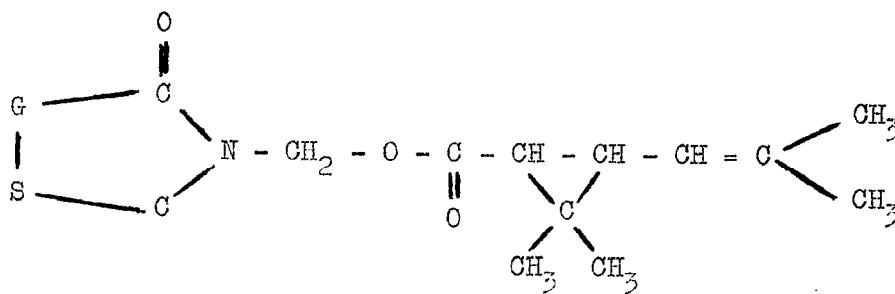


dos, y A significa un átomo de halógeno, con una sal con metal alcalino del ácido crisantémico que tiene la fórmula:

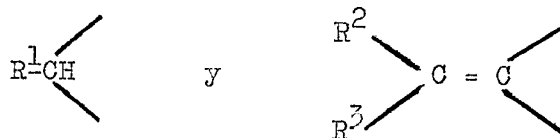


5 o ácido crisantémico libre, en presencia de un agente de deshidrohalogenación.

4.- Un procedimiento para producir una composición insecticida, que comprende mezclar una cantidad eficaz insecticida de un ester de ácido crisantémico que tiene la fórmula general:



10 en la que G representa un miembro seleccionado del grupo consistente en



en que R<sup>1</sup> es un miembro seleccionado del grupo consistente en un átomo de hidrógeno y radicales alcohilo inferiores

13  
29.3.67.



de uno a cuatro átomos de carbono y  $R^1$  y  $R^2$  representan, cada una, un miembro seleccionado del grupo consistente en un átomo de hidrógeno y radicales alcohilo inferiores de uno a dos átomos de carbono; y X representa un miembro seleccionado del grupo consistente en átomos de azufre y de oxígeno, como ingrediente activo esencial, un vehículo inerte y, si es necesario, un agente auxiliar.

5  
10  
5.- Un procedimiento según la reivindicación 4, en el que la composición insecticida tiene la forma de una solución de aceite que contiene dicho éster de ácido crisantémico y un disolvente inerte.

15  
6.- Un procedimiento según la reivindicación 4, en el que la composición insecticida tiene la forma de un concentrado emulsionable que contiene dicho éster de ácido crisantémico, un agente dispersante y un disolvente inerte.

20  
7.- Un procedimiento según la reivindicación 4, en el que la composición insecticida tiene la forma de una preparación de polvo que contiene dicho éster de ácido crisantémico y un vehículo en polvo.

25  
8.- Un procedimiento según la reivindicación 4, en el que la composición insecticida tiene la forma de un polvo humectable que contiene dicho éster de ácido crisantémico, un agente dispersante y un vehículo en polvo.

9.- Un procedimiento según la reivindicación 4, en el que la composición insecticida tiene la forma de un aerosol que contiene dicho éster de ácido crisantémico y un propulsor.

30  
10.- Un procedimiento según la reivindicación 4, en el que la composición insecticida tiene la forma de

29.3.67.

316855



una espiral para mosquitos que contiene dicho éster de ácido crisantémico y un vehículo de espiral para mosquitos.

5 4, en el que la composición insecticida tiene la forma de una preparación de cebo que contiene dicho éster de ácido crisantémico y materiales alimenticios para los insectos.

12.- Procedimiento para preparar ésteres de ácido crisantémico.

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

Esta Memoria consta de treinta y tres hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

5 ABR 1967

P. A.

Alberto de Ezaburu  
Por Poderes